# THE DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS AND OTHER EQUILIBRIUM CONSTANTS IN SOLUTION

Francis J. C. Rossotti

and

Hazel Rossotti

*Department of Chemistry University of Edinburgh*

McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.

New York Toronto London

1961

Ф. РОССОТТИ, Х. РОССОТТИ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ И ДРУГИХ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО КАНД. ХИМ. НАУК И. Н. МАРОВА
И Л. Н. КАЗАНСКОГО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ЧЛ.-КОРР. АН СССР | Д. И. РЯБЧИКОВА |

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1965

543/545

Книга является фундаментальной монографией по определению констант устойчивости комплексных соединений — вопросу, одинаково важному для химиков-аналитиков, биологов, неоргаников и физико-химиков.

Книга написана крупными специалистами в этой области. В ней обстоятельно рассматриваются основные принципы равновесия в растворах комплексных соединений, методы определения состава и констант устойчивости, вопросы образования полиядерных комплексов и смешанных комплексов.

Книга может служить настольным руководством при проведении многих работ по аналитической химии, неорганической химии, физико-химии. Она, безусловно, представляет интерес и для биохимиков, в частности при исследовании белков.

*Редакция литературы по химии*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Комплексные соединения приобрели огромное значение в химии. На первом этапе развития химии комплексных соединений основное внимание было сосредоточено на синтезе и выделении их из раствора в твердом виде. Начиная с 40-х годов положение существенно изменилось. В связи с тем, что образование комплексных соединений в растворе часто оказывает решающее влияние на свойства последнего, чрезвычайно важно знать состав комплексных соединений, их физико-химические характеристики в растворе, особенно прочность, количественно определяемую константой устойчивости. Для этой цели широко применяются различные физико-химические методы. В настоящее время методы исследования комплексных соединений в растворах довольно хорошо разработаны. Однако ознакомление широких кругов физико-химиков, химиков-аналитиков, биологов и технологов с этими методами задерживалось из-за отсутствия обобщающего руководства по методам определения констант устойчивости. Существующие на русском языке монографии А. К. Бабко «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах» и К. Б. Яцимирского и В. П. Васильева «Константы нестойкости комплексных соединений» не могут удовлетворить полностью, поскольку в них изложены лишь отдельные вопросы методов определения состава и констант устойчивости. В 1961 г. одновременно появились две монографии, в которых подробно и полно изложены методы определения состава и констант устойчивости — книга Г. Л. Шлефера «Комплексообразование в растворах» на немецком языке и книга супругов Россотти «Определение констант устойчивости в растворах» на английском языке. Авторы второй книги — известные специалисты в этой области; они принимали активное участие в разработке расчетных и экспериментальных методов определения

констант устойчивости комплексов. В противоположность монографии Шлефера книга Ф. Россотти и Х. Россотти построена на более общем рассмотрении основных принципов исследования равновесий в растворах и методов расчета констант устойчивости и равновесия. Авторы детально излагают также экспериментальные методы, их возможности и ограничения. Библиография включает публикации вплоть до 1959—1960 гг. Список работ, опубликованных после выхода книги из печати (1961—1964 гг.), дан в приложении. Поскольку в книге недостаточно отражены работы советских авторов, мы считали необходимым дать дополнительную статью, которая в какой-то степени восполняет этот пробел.

*Д. И. Рябчиков*

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

Начатое в 1940 г. широкое изучение устойчивости комплексов ионов металлов представляет значительный интерес для физической неорганической химии. В 1957 и 1958 гг. Химическое общество в Лондоне под руководством Международного союза теоретической и прикладной химии (ЮПАК) опубликовало таблицы констант равновесия (образования) ~3000 комплексов ионов металлов.

Впервые количественное изучение химического равновесия началось с 1864 г., когда Гульдберг и Вааге сформулировали закон действующих масс. Первые определения констант равновесия в растворе, как правило, относились к равновесиям с участием протонов, но в конце прошлого века методы изучения кислотно-основных систем были также применены для исследования комплексообразования между ионами металла и простыми неорганическими лигандами, такими, как аммиак и галогенид-ионы. В наше время изучены различные типы равновесий в растворе: например равновесия полиосновных кислот при наличии комплексов ионов металлов, хелатных комплексов ионов металлов с би- и полидентатными лигандами, «смешанных» комплексов ионов металлов, содержащих два или более различных типов лигандов, полиядерных комплексов, содержащих более одного иона металла, молекулярных комплексов, олигомеров органических молекул, систем протеин-ион и протеин-протеин. Для изучения комплексообразования были использованы различные методы, и для анализа полученных результатов были разработаны новые методы расчета.

Первая часть книги рассматривает главным образом моноядерные комплексы, которые содержат лишь один тип лиганда. В гл. 3, 4 и 5 приведена математическая обработка этих систем, а в гл. 6—15 обсуждается использование различных экспери-

ментальных методов. Применение этих методов к полиядерным комплексам описано в гл. 16 и 17. В гл. 18 рассматриваются смешанные моноядерные и полиядерные комплексы.

Эта книга ограничивается обсуждением экспериментальных и расчетных методов, использованных для изучения равновесия в растворе. Авторы не задавались целью сопоставить полученные результаты со свойствами центральных групп и лигандов. Они полагают также, что эксперименты для определения констант устойчивости часто недостаточно хорошо разработаны и что экспериментальные данные не всегда подвергаются строгому математическому анализу. Поэтому основное внимание в этой книге уделяется методам определения точных значений констант равновесия в системах, в которых сосуществует несколько форм; с другой стороны, методы, которые дают только состав преобладающего комплекса и приближенное значение соответствующей константы равновесия, или совсем опущены, или рассматриваются кратко.

Авторы выражают надежду, что эта книга послужит руководством каждому химику, который впервые собирается определять константы устойчивости, и что она также будет интересна тем, кто уже знаком с этой областью.

*Фрэнсис Россотти*
*Хэйзел Россотти*

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$A$ — общая концентрация лиганда А;
$\mathfrak{A}$ — общая концентрация вспомогательного лиганда $\mathfrak{A}$;
$\mathcal{A}$ — параметр в уравнении Дебая — Хюккеля;
$A_s$ — оптическая плотность;
$a$, $\mathfrak{a}$ — концентрация свободного А или $\mathfrak{A}$;
$\mathbf{a}$ — нормализованная $a$;
$\mathring{a}$ — параметр размера иона в уравнении Дебая — Хюккеля;
$B$ — общая концентрация центральной группы В;
$\mathbf{B}$ — нормализованная $B$;
$\mathfrak{B}$ — общая концентрация вспомогательной центральной группы $\mathfrak{B}$;
$\mathcal{B}$ — параметр в уравнении Дебая — Хюккеля;
$b$, $\mathfrak{b}$ — концентрация свободной В или $\mathfrak{B}$;
$\mathbf{b}$ — нормализованная $b$;
$C$ — концентрационный член (табл. 7-3):
$c$ — число лигандов в данном комплексе $BA_c$;
$\mathfrak{c}$ — число лигандов в данном комплексе $\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}$ или $B\mathfrak{A}_\mathfrak{c}$;
$d$ — коэффициент Ильковича (произведение постоянной диффузионного тока на капиллярную постоянную);
$\mathcal{D}$ — диэлектрическая постоянная;
$E$ — электродвижущая сила;
$E_j$ — потенциал жидкостного соединения;
$E_{1/2}$ — потенциал полярографической полуволны;
$\mathfrak{E}$ — свойство, определяемое по уравнению (3-20);
$F$ — число Фарадея;
$g = \sum_{1}^{L} K_l u^{ls}$, [уравнение (17-58)];
$H$ — общая концентрация диссоциируемых водородных ионов;
$h$ — концентрация свободных водородных ионов;
$\mathbf{h}$ — нормализованная $h$;
$i_d$ — средний диффузионный ток;
$j$, $\mathfrak{j}$ — число протонов, связанных с А или $\mathfrak{A}$;
$J$, $\mathfrak{J}$ — максимальное значение $j$ или $\mathfrak{j}$;

$K_l$ — константа равновесия реакции (17-54);

${}^cK_n$, $K_n = [BA_n]/[BA_{n-1}]a$ — стехиометрическая ступенчатая константа устойчивости $BA_n$;

${}^TK_n = \{BA_n\}/\{BA_{n-1}\}\{A\}$ — термодинамическая ступенчатая константа устойчивости $BA_n$;

$K_q = [B_q]/[B_{q-1}]b$ — стехиометрическая ступенчатая константа устойчивости $B_q$;

$K_w$ — ионное произведение воды;

$K_j^H = [H_jA]/[H_{j-1}A]h$ — стехиометрическая ступенчатая константа устойчивости $H_jA$;

$\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{K}$ — параметры в гипотезе «ядро — звенья», уравнение (17-103);

$k$ — константа скорости;

$L$ — максимальное значение $l$;

$l$ — число звеньев в комплексе «ядро — звенья» (разд. 17-4);

$M_q$ — молекулярный вес $B_q$;

$\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ — среднечисловой и средневесовой молекулярные веса;

$N$, $\mathfrak{N}$ — максимальное значение $n$ или $\mathfrak{n}$;

$n$ — число лигандов в моноядерном комплексе $BA_n$;

$\mathfrak{n}$ — число лигандов в моноядерном комплексе $\mathfrak{B}A_{\mathfrak{n}}$ или $B\mathfrak{A}_{\mathfrak{n}}$;

$\bar{n}$ — среднее число лигандов A, связанных с одной центральной группой;

$\bar{n}_H$ — среднее число водородных ионов, связанных с каждой группой A, которая не связана с B;

$\bar{\mathbf{n}}$ — нормализованное $\bar{n}$;

$P$ — максимальное значение $p$;

$\mathbf{P}$ — молекулярная диэлектрическая поляризация;

$\mathscr{P}_c$, $\mathfrak{P}_c$ — коэффициент распределения $BA_c$ или $B\mathfrak{A}_c$;

$p$ — число лигандов A в комплексе $B_qA_p$;

$\bar{p}$ — среднее число лигандов A на комплекс в полиядерной системе;

$Q$ — максимальное значение $q$;

$q$ — число центральных групп B в комплексе $B_qA_p$;

$\bar{q}$ — среднее число центральных групп B на комплекс в полиядерной системе;

$\mathfrak{q}_A$, $\mathfrak{q}_B$ — коэффициент распределения лиганда A или центральной группы B;

$R$ — отношение констант устойчивости;

$\mathscr{R}$ — газовая постоянная;

$\bar{r}$ — средняя степень конденсации в полиядерной системе, уравнение (17-15);

$S$ — суммарная концентрация всех форм;
$\mathcal{S}_A$ — растворимость лиганда А в отсутствие В;
$\mathcal{S}_c$ — произведение растворимости $BA_c$;
$\mathfrak{S}_c$ — произведение растворимости $\mathfrak{B}A_c$ или $B\mathfrak{A}_c$;
$s$ — наименьшее целое число, при котором $st$ также целое;
$T$ — абсолютная температура;
$t$ — численное отношение А к В в звеньях комплекса «ядро — звенья» (гл. 17, разд. 4);
$u = ba^t$
$\mathbf{u}$ — нормализованное $u$;
$u_A$, $u_n$ — ионная подвижность А или $BA_n$;
$\bar{u}_A$, $\bar{u}_B$ — кажущаяся ионная подвижность А или В;
$X$ — свойство раствора, определяемое по уравнению (3-18);
$X_c$ — свойство, пропорциональное $\alpha_c$;
$x_A$, $x_n$ — фактор интенсивности А или $BA_n$;
$\bar{n}$ — $n/t$;
$z$ — число электронов, переносимых в окислительно-восстановительном процессе;
$\alpha_c$ — доля В в форме $BA_c$;
$\boldsymbol{\alpha}_c$ — доля В в форме $B\mathfrak{A}_c$ или $\mathfrak{B}$ в форме $\mathfrak{B}A_c$;
$^c\beta_n$, $\beta_n$ — $[BA_n]/ba^n$ — полная стехиометрическая константа устойчивости $BA_n$;
$^T\beta_n$ — $\{BA_n\}/\{B\}\{A\}^n$ — полная термодинамическая константа устойчивости $BA_n$;
$\boldsymbol{\beta}_n$ — полная стехиометрическая константа устойчивости $\mathfrak{B}A_n$ или $B\mathfrak{A}_n$;
$\beta_{qp}$ — $[B_qA_p]/b^qa^p$ — полная стехиометрическая константа устойчивости $B_qA_p$[*];
$\beta_{qjp}$, $\beta_{qpp}$, $\beta_{1nn}$ — полная стехиометрическая константа устойчивости $B_qH_j\mathfrak{A}_p$, $B_qA_p\mathfrak{A}_p$ или $BA_n\mathfrak{A}_n$;
$\beta_j^H$ — $[H_jA]/h^ja$ — полная стехиометрическая константа устойчивости $H_jA$;
$^K\beta_{Nn}$ — стехиометрическая константа равновесия реакции замещения (гл. 18, разд. 1, Д);
$\gamma_S$ — коэффициент активности формы S (в соответствующей концентрационной шкале);
$\gamma_\pm$ — средний ионный коэффициент активности;

---

[*] Обозначение $\beta_{pq}$ взято из таблиц констант устойчивости, изданных при содействии ЮПАК.

$\varepsilon_A$, $\varepsilon_n$ — коэффициент экстинкции A или $BA_n$;
$\theta$ — разность температур;
$\varkappa_n$ — $n$-я полная константа гидролиза B;
$\Lambda$ — эквивалентная электропроводность;
$\lambda$ — длина волны;
$\mu$ — микрон;
$\boldsymbol{\mu}$ — ионная сила;
$\bar{\nu}$ — отношение связанного A к связанной B;
$\sigma$ — химический сдвиг;
$\chi_S$ — удельная молярная магнитная восприимчивость формы S;
$\chi$ — кажущаяся удельная молярная магнитная восприимчивость.

## Дополнительные индексы

$o$ — органическая фаза;
$R$ — фаза смолы;
$\pi$ — полиядерность;
{ } — активность;
[ ] — концентрация;
$xM$ (XY) — ионная сила, доведенная до величины $xM$ добавлением соли, обозначенной в скобках;
$xM$ (X) Y — ионная среда $xM$ по отношению к иону, обозначенному вне скобок; электронейтральность поддерживается ионом, обозначенным в скобках.

ГЛАВА 1

# ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что водородные и ацетатные ионы в разбавленном растворе уксусной кислоты ассоциируют, образуя незаряженные молекулы HOAc. Например, в 0,05 *M* растворе уксусной кислоты при 25° нейтральные молекулы содержат 98,2% от всех присутствующих ацетатных групп [65]*; по этой причине уксусную кислоту длительное время относили к «слабым» электролитам. Явление ионной ассоциации довольно широко распространено, оно встречается не только во всех растворах слабых электролитов; как оказалось, в растворах так называемых «сильных» электролитов, которые раньше считались полностью диссоциированными, происходят взаимодействия двух или более форм. Например, сообщалось [65], что 0,1 *M* растворы сульфата меди и нитрата калия при 25° содержат соответственно примерно 57 и 3% нейтральных молекул. Реакции

$$H^+ + OAc^- \rightleftharpoons HOAc,$$

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CuSO_4,$$

$$K^+ + NO_3^- \rightleftharpoons KNO_3$$

являются типичными примерами комплексообразования. *Комплекс* может быть определен как форма, образованная ассоциацией двух или более простых форм, каждая из которых способна существовать независимо. Так как данная книга разбирает вопросы, связанные с определением констант устойчивости в растворе, то здесь не будут упоминаться те комплексы, которые могут существовать только в газообразном или твердом состоянии.

Комплексообразование не ограничено, конечно, ассоциацией двух ионов противоположных зарядов. Протон, катион металла или любая другая положительно заряженная форма могут взаимодействовать с донором электронов, причем последний может

* Число в квадратных скобках относится к литературному источнику, помещенному в конце главы.

быть отрицательно заряженным, электронейтральным или даже заряженным положительно [49, 50]. Реакции

$$H^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+,$$

$$Ag^+ + NH_3 \longrightarrow AgNH_3^+,$$

$$AgNH_3^+ + NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+,$$

$$H^+ + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}H_3 \longrightarrow \overset{+}{N}H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}H_3$$

являются типичными примерами комплексообразования между катионами и незаряженными или катионными донорами электронов. Подобным образом анион может соединяться с акцептором электронов независимо от заряда последнего. Например, образование различных иодидных комплексов кадмия:

$$I^- + Cd^{2+} \longrightarrow CdI^+,$$

$$I^- + CdI^+ \longrightarrow CdI_2,$$

$$I^- + CdI_2 \longrightarrow CdI_3^-,$$

$$I^- + CdI_3^- \longrightarrow CdI_4^{2-}.$$

Взаимодействие между донорами и акцепторами электронов может также происходить, если обе формы незаряжены; известными примерами комплексов этого типа являются комплексы иода с бензолом и другими ароматическими системами [1, 48]. Более того, катион может иногда выступать в качестве донора электронов для лигандов со свободными $\pi$-орбитами, например в комплексах меди(I) и серебра(I) с ненасыщенными органическими молекулами [1, 2, 3].

Некоторое недоумение возникает при использовании прилагательного «устойчивый» для описания комплекса. В этой книге термин «устойчивость» будет определять степень ассоциации, которая происходит в растворах, содержащих два или более компонента в равновесии. Чем более устойчив получающийся комплекс, тем больше ассоциация, которая происходит при данных условиях. Устойчивость комплекса может быть выражена количественно одной из его *констант устойчивости*, определяемых в разд. 1, А гл. 1. Другие исследователи иногда определяют комплекс как «устойчивый», если лиганды лишь медленно замещаются водой или другой конкурирующей формой, присутствующей в растворе, или если комплекс может быть легко осажден или выкристаллизован из раствора. Первое определение относится к кинетическому поведению комплекса, а не к равновесным условиям, при которых он образуется. Комплексы, которые подвергаются реакциям замещения с измеримой ско-

ростью, рассматриваются также как «сильные» [11] или «инертные» [70]; в этой книге будет использоваться последний термин. Факторы, которые определяют кинетические свойства комплекса, и имеющиеся специальные методы для изучения инертных форм рассматриваются в гл. 6. Как равновесные, так и кинетические факторы заслуживают внимания при рассмотрении закономерностей образования твердых комплексов. Равновесные факторы включают и устойчивость комплекса в растворе, и свободную энергию кристаллической решетки. Так как в этой книге обсуждаются только методы изучения равновесия в растворе, то в дальнейшем факторы, от которых зависит образование твердых комплексов, не упоминаются.

## 1. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ

Если две формы А и В сосуществуют в растворе, они могут взаимодействовать, образуя один или более комплексов общей формулы $B_qA_p$, где $q \geqslant 1$, $p > 0$ (для ясности заряды везде опущены). Хотя В, А и $B_qA_p$ обычно заметно сольватированы, число ассоциированных молекул растворителя не вписывается в формулу и не делается никакого различия между формами, в которых растворитель занимает либо внутреннюю, либо внешнюю координационную сферу [71]. Например, символ ВА может представлять или комплекс, в котором есть внутрисферное взаимодействие между А и В, или «ионную пару», в которой внутренние координационные сферы одной или обеих форм А и В заполнены молекулами растворителя и происходит только внешнесферное взаимодействие между ними. Более того, общая формула $B_qA_p$ может относиться к нескольким изомерным формам (ср., например, хелатные комплексы металлов, упоминаемые на стр. 16).

Хотя известно много примеров существования *полиядерных комплексов, для которых* $q>1$ *и* $p>0$, *было найдено*, что в большинстве систем, особенно в разбавленных растворах, образуются только *моноядерные* комплексы, для которых $q=1$ и $p=n$. Для простоты гл. 3—15 в основном ограничены разбором методов исследования моноядерных форм, а рассмотрение полиядерного комплексообразования отнесено в гл. 16—18.

В системе, которая содержит только моноядерные формы, ион или молекула В может рассматриваться как *центральная группа* комплекса $BA_n$ и А обычно называют *лигандом*. Максимальное число лигандов, которое может присоединиться к одной центральной группе, обычно обозначают буквой $N$. Большинство моноядерных комплексов, образованных в водном растворе, представляет один из двух основных типов:

1. Кислоты Брёнстеда, в которых водородные ионы действуют как лиганды и ассоциируют с нейтральной или анионной центральной группой. В следующем разделе эти формы будут обозначаться в виде $BH_n$.

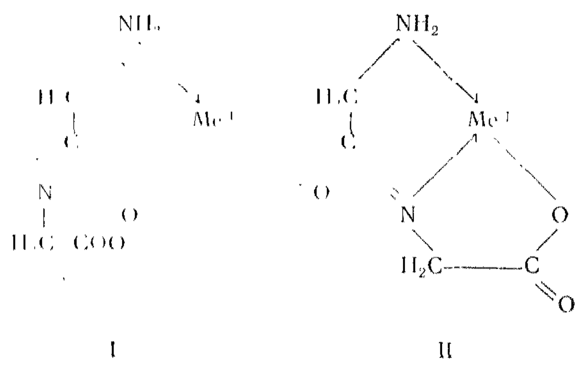
2. Комплексы металлов, включая и ионные пары, которые обычно состоят из одного или более нейтральных или анионных лигандов, координированных к центральному иону металла.

Центральная группа может быть также сложным недиссоциирующим катионом, который содержит атом металла, например ионы $VO^{2+}$, $VO_2^+$ и $UO_2^{2+}$, которые известны как наименее гидролизованные формы ванадия(IV), ванадия(V) и урана(VI) даже в сильно кислых растворах. Довольно инертная форма, такая, как ион гексаммиаката кобальта(III) $Co(NH_3)_6^{3+}$, может также рассматриваться как одна центральная группа при условии, что во время измерения не происходит никакой заметной диссоциации.

Лиганд А может быть *монодентатным*, *бидентатным* или *полидентатным* в зависимости от того, сколько донорных атомов у него имеется. Например, галогенидные ионы и аммиак являются монодентатными формами, и максимальное число $N$ лигандов этого типа, которое может соединиться с ионом металла, равно максимальному координационному числу металла. Бидентатный лиганд, например этилендиамин или оксалат-ион, может соединяться с ионом металла, образуя хелатный комплекс, содержащий цикл; в таких системах величина $N$ равна половине максимального координационного числа металла. Известны также хелатные лиганды с тремя, четырьмя, пятью или шестью донорными группами. Например, ион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) шестидентатный, хотя одновременно могут быть использованы не все шесть координирующих атомов [22]. Ряд других комплексов металлов, содержащих полидентатные лиганды, приведен Мартеллом и Калвином [43], Бейларом и его сотрудниками [7], которые дали полный обзор разных типов стереоизомерии хелатных комплексов.

Во внутрикомплексных соединениях встречается изомерия другого типа. Теоретически возможно, что такой симметричный бидентатный лиганд, как этилендиамин, мог бы использовать один или два своих атома азота для соединения с ионом металла. Подобно этому, несимметричный бидентатный лиганд глицинат-ион может координироваться с ионом металла через атом кислорода, через атом азота или через оба атома, образуя хелатный цикл. Обычно предполагается, что бидентатный лиганд образует хелатный цикл при условии, что ион металла имеет два смежных координационных положения, которые могут

быть соединены лигандом без излишнего напряжения цикла. Однако до тех пор, пока физическими методами, применяемыми для изучения комплексообразования, не будет установлено различие между любыми изомерами, которые могут присутствовать в растворе, следует иметь в виду то, что данный «комплекс» на самом деле может быть равновесной смесью ряда изомерных форм, например хелатной и нехелатной форм (1) или изомерных хелатов (2). Первый тип изомерии (1) может встречаться при наличии некоторой напряженности в хелатном кольце, а изомерия второго типа (2) возникает в системах, в которых хелатный цикл может быть образован несколькими путями. Например, как полагают [61], глицилглицинат-ион образует комплексы меди(II) типа I, но с ионами марганца(II) и кобальта(II) дает формы типа II. Однако возможно, что ионы металла образуют равновесные смеси обоих типов комплексов с преобладанием либо одной, либо другой формы.



Другие типы моноядерного комплексообразования в водных растворах включают связывание ионов металла белками или синтетическими полиэлектролитами. Эти системы удобно рассматривать, предположив, что ионы металла выступают в качестве лигандов по отношению к центральному полимеру [33, 67]. Комплексы могут также образовываться между двумя органическими ионами, например ионами анилиния и пикриновой кислоты [58], или между двумя белками. В окислительно-восстановительном равновесии электрон можно рассматривать как лиганд, а состояние наивысшей степени окисления — как центральную группу [11, 45]. Смешанные моноядерные комплексы, которые содержат более одного типа лигандов, обсуждаются в гл. 18.

Молекулярные комплексы между незаряженными донорными и акцепторными группами часто образуются в орга-

нических растворителях [1]. В органических растворителях также происходит димеризация свободных радикалов и самоассоциация органических молекул с помощью водородных связей; эти процессы обсуждаются в гл. 16. Хотя эта книга рассматривает только обычные растворы, некоторые из описанных экспериментальных методов, например потенциометрия, криоскопия и спектрофотометрия, были успешно применены для изучения ионных равновесий в расплавленных солях [15, 39, 72, 73].

## А. Определения

Активность формы $BA_n$, образованной в растворе при данной температуре, связана с активностями B и A законом действующих масс (см. гл. 1, разд. 2). Подобным образом в общем случае, когда может существовать также предыдущий комплекс $BA_{n-1}$, активность $BA_n$ выражается в активностях $BA_{n-1}$ и A. Таким образом,

$$\{BA_n\} = {}^T\beta_n \{B\} \{A\}^n = {}^TK_n \{BA_{n-1}\} \{A\}, \qquad (1\text{-}1)$$

где *полная константа устойчивости* ${}^T\beta_n$ является отношением активностей или так называемой «термодинамической» константой равновесия для реакции

$$B + nA \rightleftarrows BA_n, \qquad (1\text{-}2)$$

а *ступенчатая константа устойчивости* ${}^TK_n$ является отношением активностей для реакции

$$BA_{n-1} + A \rightleftarrows BA_n. \qquad (1\text{-}3)$$

Таким образом, ${}^T\beta_0 = {}^TK_0 = 1$ и ${}^T\beta_1 = {}^TK_1$.

Более того, полная и ступенчатая константы устойчивости связаны выражением

$${}^T\beta_n = {}^TK_1 {}^TK_2 \ldots {}^TK_n = \prod^{n} {}^TK_n. \qquad (1\text{-}4)$$

Численные значения констант устойчивости данного комплекса зависят не только от экспериментальных условий, но также и от размерностей, в которых выражены активности. В работах по комплексообразованию чаще всего используется молярное выражение концентрации, однако в отдельных случаях применяли миллимолярность, моляльность и мольные доли. Константы устойчивости в различных шкалах измерения концентраций различают с помощью индекса, поставленного с левой стороны символа. Ступенчатые и полные константы ${}^T_cK_n$ и ${}^T_c\beta_n$, выраженные в молярных концентрациях, можно легко перевести в

соответствующие значения ${}^T_iK_n$ и ${}^T_i\beta_n$ для другой концентрационной шкалы с помощью множителя $X_i$. Таким образом,

$$ {}^T_iK_n = {}^T_cK_n X_i \quad \text{и} \quad {}^T_i\beta_n = {}^T_c\beta_n X_i^n. $$

Определения различных шкал и соответствующих значений $X_i$ приведены в табл. 1-1.

*Таблица 1-1*

| Шкала | $i$ | Единицы концентрации или активности | $X_i$ | Единицы, в которых выражены константы | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ${}^T_iK_n$ | ${}^T_i\beta_n$ |
| Молярная | $c$ | Моли вещества, растворенного в литре раствора | 1 | $л \cdot моль^{-1}$ | $л^n \cdot моль^{-n}$ |
| Миллимолярная | $mc$ | Миллимоли вещества, растворенного в литре раствора | $10^{-3}$ | $л \cdot ммоль^{-1}$ | $л^n \cdot ммоль^{-n}$ |
| Моляльная | $m$ | Моли вещества, растворенного в 1 *кг* растворителя | $\rho$* | $кг \cdot моль^{-1}$ | $кг^n \cdot моль^{-n}$ |
| Мольная доля | $N$ | Моли вещества, растворенного в моле раствора (растворенное вещество + растворитель) | $V^{-1}$** | Безразмерные | Безразмерные |

* Соотношение $X_m = \rho$ справедливо только при таких низких концентрациях растворенного вещества, при которых плотность раствора равна плотности чистого растворителя.

** $V$ — молярный объем чистого растворителя (или средний молярный объем смешанного растворителя), выраженный в литрах на моль. Соотношение $X_N = V^{-1}$ справедливо только для разбавленных растворов, в которых молярный объем растворителя не отличается в значительной степени от молярных объемов растворенных веществ [55].

Хотя возможно, что молярные и миллимолярные выражения концентраций наиболее удобны для практической работы, активности в этих шкалах измерений зависят от температуры и давления. Это затруднение можно обойти, используя выражение концентрации в виде моляльности и мольных долей.

У последних есть еще одно преимущество: константы устойчивости могут выражаться безразмерными или «унитарными» [9, 34] величинами, которые зависят только от природы реагирующих форм, но не от числа присутствующих форм или концентрационной шкалы. Далее в этой книге везде подразумеваются концентрации, выраженные в одной шкале измерений. Поэтому подстрочный индекс с левой стороны символов, обозначающих константы устойчивости, опускается, за исключением тех случаев, в которых могут возникнуть недоразумения.

Во время измерений коэффициент активности $\gamma$ каждой формы часто можно поддерживать постоянным, например с помощью подходящей ионной среды (см. гл. 2, разд. 1). В таких случаях концентрация комплекса $BA_n$ может быть выражена с помощью соответствующих концентрационных отношений, или *стехиометрических констант устойчивости*, определяемых по уравнениям

$$K_n = \frac{[BA_n]}{[BA_{n-1}][A]} = {}^{T}K_n \frac{\gamma_{BA_{n-1}}\gamma_A}{\gamma_{BA_n}} \qquad (1\text{-}5)$$

и

$$\beta_n = \frac{[BA_n]}{[B][A]^n} = {}^{T}\beta_n \frac{\gamma_B \gamma_A^n}{\gamma_{BA_n}}, \qquad (1\text{-}6)$$

где квадратные скобки обозначают равновесную концентрацию. Конечно, коэффициенты активности должны быть выражены в той же шкале концентраций, что и константы устойчивости. Если не оговорено особо, во всей книге предполагается, что коэффициенты активности и, следовательно, значения $K_n$ и $\beta_n$ могут поддерживаться постоянными в пределах экспериментальной ошибки.

Ступенчатые и полные константы устойчивости связаны с рядом других констант равновесия, которые также используются для описания образования моноядерного комплекса в растворе. Например, *константа неустойчивости*, иногда приводимая в старой литературе для комплекса $BA_n$, является величиной, обратной соответствующей полной константе устойчивости $\beta_n$. Другие типы констант равновесия, обычно используемые в литературе, относятся главным образом к комплексам, содержащим водородные и гидроксильные ионы. *Константы кислотной диссоциации* $K^a$ являются константами равновесия реакций* типа

$$BH_n \rightleftarrows BH_{n-1} + H. \qquad (1\text{-}7)$$

* В общих формулах у химических символов, например у водородных и гидроксильных ионов, заряды опускаются так же, как и у общих символов B и A.

Поскольку константа кислотной диссоциации полностью насыщенного комплекса протона $BH_N$ обычно обозначается подстрочной цифрой 1, то

$$K_1^a = \frac{[BH_{N-1}][H]}{[BH_N]} = \frac{1}{K_N^H},$$

где $K_N^H$ является $N$-й ступенчатой константой кислотной ассоциации. Также для следующей формы кислоты $BH_{N-1}$

$$K_2^a = \frac{[BH_{N-2}][H]}{[BH_{N-1}]} = \frac{1}{K_{N-1}^H}$$

и в общем виде получаем

$$K_{N+1-n}^a = \frac{[BH_{n-1}][H]}{[BH_n]} = \frac{1}{K_n^H}. \tag{1-8}$$

С другой стороны, равновесия, включающие протонные комплексы B, могут быть описаны, исходя из значений *констант основной диссоциации* $K_n^b$, которая является константой равновесия для реакции

$$BH_{n-1} + H_2O \rightleftarrows BH_n + OH.$$

Таким образом,

$$K_n^b = \frac{[BH_n][OH]}{[BH_{n-1}]} = K_w K_n^H = \frac{K_w}{K_{N+1-n}^a}, \tag{1-9}$$

где $K_w = [H][OH]$ — стехиометрическое ионное произведение воды. Использовались также значения, обратные $K_n^b$, для выражения кислотности форм BH [13]. Константы кислотной и основной диссоциаций часто называют *константами диссоциации Брёнстеда* [21], при этом члены [H] и [OH] в уравнениях (1-8) и (1-9) заменяют на активности. «Смешанные» константы равновесия этого типа более полно рассматриваются в гл. 7, разд. 3, А.

Так как значения $pK^a$ и $pK^b$, обычно относящиеся к кислотам и основаниям, определяются как отрицательные логарифмы соответствующих констант кислотной или основной диссоциации, то они могут быть легко связаны с соответствующими ступенчатыми константами устойчивости. Таким образом, из уравнений (1-8) и (1-9) получаем

$$pK_{N+1-n}^a = -\lg K_{N+1-n}^a = \lg K_n^H, \tag{1-10}$$

$$pK_n^b = -\lg K_n^b = -\left(\lg K_w + \lg K_n^H\right). \tag{1-11}$$

Образование гидроксокомплексов $B(OH)_n$ удобно описывать *константой гидролиза* $\varkappa_n$, которая является константой равновесия для общей реакции

$$B + nH_2O \rightleftarrows B(OH)_n + nH.$$

Таким образом, $\varkappa_n = \beta_n K_w^n$, откуда $K_n = \varkappa_n / (\varkappa_{n-1} \cdot K_w)$. Аналогичные константы равновесия $\varkappa'_n$ часто относят к реакциям

$$B + nHF \rightleftarrows BF_n + nH,$$
$$B + nHSO_4 \rightleftarrows B(SO_4)_n + nH,$$

в которых образуются фторидные и сульфатные комплексы металлов. Если $K_1^H$ — константа устойчивости фтористоводородной кислоты или бисульфатного иона, тогда $\varkappa'_n = \beta_n / (K_1^H)^n$ и $K_n = \varkappa'_n K_1^H / \varkappa'_{n-1}$.

Некоторые авторы [11, 24] рассматривают ступенчатое образование комплексов, исходя из «внутренних» констант устойчивости $\kappa_n$. Если монодентатный лиганд может занять $N$ идентичных положений на центральной группе, $\kappa_n$ связано с экспериментальной ступенчатой константой устойчивости выражением

$$\kappa_n = \frac{nK_n}{N - n + 1}.$$

Величина $n/(N - n + 1)$ является отношением числа способов, которыми лиганд может быть отщеплен от комплекса $BA_n$, к числу способов, которыми он может быть присоединен к $BA_{n-1}$; она представляет ту часть константы устойчивости, которая определяется чисто статистическими соображениями [11].

Если образуется более одной серии комплексов, то иногда удобно описывать устойчивость формы ее *условной константой устойчивости* [64], которая пригодна только при данных условиях. Полная условная константа устойчивости комплекса $BA_n$ определяется по уравнению

$$\beta'_n = \frac{[BA_n]}{[B'][A']^n},$$

где $[B']$ — общая концентрация центральной группы, не связанной с A, и $[A']$ — общая концентрация лиганда, не связанного с B. Если B — ион металла и A — органический лиганд, то возможно, что в водном растворе наряду с формами $BA_n$ существуют две серии комплексов $B(OH)_n$ и $H_jA$. Если не образуется никаких других комплексов, то

$$[B'] = B - \sum_1^N [BA_n] = \sum_0^N [B(OH)_n]$$

и

$$[A'] = A - \sum_0^N n[BA_n] = \sum_0^J [H_jA],$$

где $B$ и $A$ — общие концентрации центральной группы и лиганда соответственно. Таким образом, $\beta_n'$ является функцией концентрации водородных ионов. Если используется буферный раствор, [B'] должно также включать любой комплекс, образованный между B и буферной формой. Тогда условная константа устойчивости будет зависеть от концентрации буферного раствора, а также и от pH.

Определения, приведенные выше, ограничиваются простыми моноядерными формами, т. е. формами, которые содержат только одну центральную группу на комплекс и только один тип лиганда. Полная стехиометрическая константа устойчивости смешанного моноядерного комплекса $BA_n\mathfrak{A}_n$, содержащего два типа лигандов A и $\mathfrak{A}$, определяется по формуле

$$\beta_{1nn} = \frac{[BA_n\mathfrak{A}_n]}{[B][A]^n[\mathfrak{A}]^n}.$$

Полная стехиометрическая константа устойчивости полиядерного комплекса $B_qA_p$ может быть определена аналогично

$$\beta_{qp} = \frac{[B_qA_p]}{[B]^q[A]^p}.$$

Полное равновесие при образовании смешанного или полиядерного комплекса можно рассматривать как складывающееся из равновесий ряда ступенчатых реакций, каждая из которых имеет свою ступенчатую константу устойчивости.

## Б. Значение констант устойчивости

Если найдено, что константа устойчивости $\beta_n$ заметно больше нуля, то сам этот факт является наиболее убедительным доказательством существования комплекса $BA_n$ в растворе. Более того, если определены все константы устойчивости для данной системы, в принципе возможно вычислить равновесные концентрации или активности каждой формы, присутствующей в растворе при известных экспериментальных условиях. Такое точное значение состава раствора очень важно для правильной интерпретации его оптических и кинетических свойств, равновесного распределения между фазами и биологического поведения. Значения констант устойчивости дают возможность предсказать условия, требуемые для полного или максимального образования данного комплекса. Надежная информация этого типа может иметь громадное значение для разработки аналитических методов и методов разделения, например, в случаях,

когда исследуемые формы сильно окрашены или могут быть осаждены из раствора, экстрагированы органическим растворителем или адсорбированы на ионообменной или хроматографической колонке.

Более того, константа равновесия $K$ любой реакции связана с соответствующим изменением свободной энергии выражением

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где $\Delta G$, $\Delta H$ и $\Delta S$ представляют изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии соответственно в гипотетическом стандартном состоянии при концентрации, равной единице и выраженной в той же шкале, что и соответствующая константа равновесия $K$. Поэтому полная и ступенчатая константы устойчивости позволяют рассчитать значения $\Delta G$, связанные с реакциями (1-2) и (1-3) соответственно. Изменения энтропии комплексообразования можно найти с помощью комбинации константы устойчивости и изменения энтальпии комплексообразования (которое измеряется калориметрически) или определением констант устойчивости при нескольких температурах. Разложение $\beta_n$ и $K_n$ на их энтропийный и энтальпийный члены существенно для более полного понимания многих факторов, от которых зависит устойчивость комплекса, например размера, формы, электронной структуры центральной группы и лиганда, состава растворителя и температуры.

## 2. ИСТОРИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Выражение химического равновесия в виде определенных количественных соотношений было впервые введено Гульдбергом и Вааге [32]. В ряде работ, опубликованных за период 1864—1879 гг., эти авторы высказали предположение, что скорость реакции зависит как от числа участвующих молекул, так и от «активных масс» реагирующих веществ. Таким образом, если «активные массы» заменить активностями, то скорость прямой реакции

$$pP + qQ \longrightarrow rR + sS$$

определяется по уравнению

$$\text{Скорость} = k\,\{P\}^p\,\{Q\}^q,$$

где $k$ — константа скорости (ср. [52]). Также скорость обратной реакции связана с активностями полученных веществ выражением

$$\text{Скорость}' = k'\,\{R\}^r\,\{S\}^s.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны и

$$k\{P\}^p\{Q\}^q = k'\{R\}^r\{S\}^s$$

или

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{\{R\}^r\{S\}^s}{\{P\}^p\{Q\}^q}, \qquad (1\text{-}12)$$

где $K$ — константа равновесия. Уравнение (1-12), которое было выведено независимо Вант-Гоффом [35] в 1877 г., стало известно как *закон действующих масс.*

Гульдберг и Вааге в своих работах имели дело главным образом с гетерогенным равновесием между твердыми веществами и ионными растворами. Они измеряли скорость растворения цинка, алюминия и магния в водных растворах кислот и исследовали реакции

$$BaCO_3\,(тв) + SO_4^{2-} \rightleftarrows BaSO_4\,(тв) + CO_3^{2-},$$

$$CaC_2O_4\,(тв) + 2H^+ \rightleftarrows H_2C_2O_4 + Ca^{2+}.$$

Первым количественным исследованием гомогенного равновесия была работа Бертло и Пеана [10] по этерификации уксусной кислоты, опубликованная в 1863 г. Сообщения о работах по ряду простых реакций в газовой фазе [36, 37, 41, 53] появились около 1880 г., но прошло еще 10 лет, прежде чем закон действующих масс был использован для изучения ионного равновесия в водном растворе.

## А. Ранние работы по кислотно-основному равновесию

Оствальд [56] был первый, кто соединил представления Гульдберга и Вааге о химическом равновесии с теорией электролитической диссоциации Аррениуса [4]. Он показал, что константа диссоциации моноосновной кислоты может быть рассчитана на основе измерений электропроводности, а в 1889 г. опубликовал значения $K_1^a$ для первой ступени диссоциации 216 карбоновых кислот [56, 57]. Аррениус [5] также использовал метод электропроводности для определения значений $K_1^a$ муравьиной и уксусной кислот. Из полученных результатов он вычислил концентрацию свободных водородных ионов в растворах, содержащих как кислоту, так и соответствующую натриевую соль. Полученные значения довольно хорошо согласовались с экспериментальными значениями концентрации водородных ионов, которые были рассчитаны из скорости инверсии сахарозы. Позднее измерения электропроводности использовались Бредигом [20] для определения констант основной диссоциации

целого ряда аминов и алкильных производных фосфора, мышьяка, сурьмы, теллура, олова и ртути.

Хотя Оствальд [57] и рассмотрел возможность двух ступеней диссоциации

$$H_2B \rightleftarrows HB^- + H^+,$$
$$HB^- \rightleftarrows B^{2-} + H^+$$

в растворах двухосновных кислот, первый расчет константы второй ступени диссоциации $K_2^a$ выполнил в 1893 г. Нойес [54] из измерений скорости инверсии сахарозы. Как метод Нойеса для расчета $K_2^a$, так и другие ранние методы, основанные на потенциометрических [59], кондуктометрических [44, 75] измерениях, на работах по распределению [44] и на определении растворимости двуокиси углерода [23], требовали независимого знания первой константы диссоциации $K_1^a$. Эта величина получалась из измерений, относящихся к растворам, в которых происходила только первая ступень диссоциации. Лишь в 1924 г. были получены одновременно как значения $K_1^a$, так и $K_2^a$ по данным для растворов, в которых сосуществовали три формы $H_2B$, $HB^-$ и $B^{2-}$ [6].

## Б. Первые работы по комплексам металлов

Впервые константы устойчивости комплексов металлов были опубликованы в начале XX столетия. Большинство работ принадлежало Бодлендеру и его сотрудникам, которые первыми использовали постоянную ионную среду (см. гл. 2, разд. 1), а также и Ойлеру. Например, Бодлендер и Шторбек [18] изучали систему хлорида меди(I), определяя растворимость хлорида меди(I) в водных растворах хлорида калия или измеряя свободную концентрацию иона $Cu^+$ с помощью медного электрода. Была рассчитана формула преобладающего комплекса $CuCl_2^-$, а также его полная константа устойчивости $\beta_2$ [18, 19]. Бодлендер и его группа выполнили подобные исследования для ряда неорганических систем, таких, как бромидных и иодидных комплексов меди(I) [19], галогенидов и псевдогалогенидов серебра [16], аммиаката серебра [17] и тиоцианатов ртути(II) [31]. Ойлер использовал потенциометрию и измерения растворимости для определения полных констант устойчивости и изучил комплексы серебра с аммиаком и некоторыми аминами [25, 26], комплексы кадмия, цинка и никеля с аммиаком и пиридином [27, 28] и цианидные комплексы цинка и кадмия [27].

В этот период метод экстракции также использовался для определения констант устойчивости; Шеррилл [68] в сотрудниче-

стве с Абеггом получил величину произведения $K_3K_4$ для галогенидов ртути(II) на основе измерений распределения нейтральной формы между бензолом и водными растворами галогенидов. Подобным образом был изучен цианидный комплекс с помощью диэтилового эфира в качестве органической фазы [68]. Полные константы устойчивости были определены потенциометрически. Хотя в начале этого века большинство исследователей определяли только полные константы устойчивости высшего комплекса, Морзе [47] еще в 1902 г., основываясь на измерениях растворимости, рассчитал первые две ступенчатые константы устойчивости $K_1$ и $K_2$ для системы хлорида ртути(II). В 1909 г. Жак [38], интерпретируя потенциометрические измерения свободных концентраций иона $Pb^{2+}$ в ацетатных растворах, предположил образование трех ацетатных комплексов свинца(II).

**В. Работы по ступенчатому равновесию, 1915—1941 гг.**

Современный подход к системам, в которых сосуществует несколько форм, во многом опирается на исследования Н. Бьеррума [14] по тиоцианатным комплексам хрома(III). Эта работа была опубликована в 1915 г. и рассматривается подробно в гл. 6. Так как названные выше комплексы очень инертны, Бьеррум мог анализировать растворы на свободные тиоцианатные ионы и также на каждую из форм $Cr^{3+}$, $CrSCN^{2+}$, ..., $Cr(SCN)_6^{3-}$. Таким образом, можно было рассчитать шесть ступенчатых констант устойчивости $K_1$, ..., $K_6$. Бьеррум использовал полученные значения для расчета следующих величин:

1) среднее число тиоцианатных ионов, связанных с одним ионом хрома;

2) доля всего хрома в виде данного комплекса $Cr(SCN)_c^{(3-c)+}$.

Эти величины, которые обозначаются здесь буквами $\bar{n}$ и $\alpha_c$ соответственно, составляют основу для существующего подхода к системам моноядерных комплексов. Поскольку большинство комплексов слишком лабильно для изучения методами химического анализа, метод Бьеррума в основном заменен физическими методами, которые не нарушают равновесия. Такие методы редко дают возможность определить концентрацию каждой присутствующей формы, но зато часто приводят к величинам $\bar{n}$ и $\alpha_c$ как функциям концентрации свободного лиганда $a$. Ступенчатые константы устойчивости могут быть затем вычислены одним из методов, описанных в гл. 5, по изменениям $\bar{n}$ или $\alpha_c$ в зависимости от $a$.

Одна из самых ранних работ этого типа выполнена Ауэрбахом и Смольчиком [6], которые титровали растворы полиосновных

кислот $BH_N$ щелочами и измеряли концентрацию свободных водородных ионов $h$ потенциометрически. Затем величина $N-\bar{n}$ рассчитывалась как функция $h$, и значения констант кислотной диссоциации получались решением $N$ совместных уравнений. Величины

$$\alpha_0 = \frac{\text{Свободная центральная группа}}{\text{Общая центральная группа}}$$

были получены потенциометрически Притцем [60] для растворов хлорида или бромида олова(II) и из измерений растворимости Педерсеном [58] для комплексов пикратов анилиния. Оба исследователя разработали графические методы расчета констант устойчивости.

Хотя за 1920—1940 гг. был разработан ряд экспериментальных и вычислительных методов для определения констант устойчивости, исследования систем, содержащих несколько комплексов, были немногочисленны. Некоторые из лучших работ такого рода касались полиосновных кислот [6, 42, 51, 69, 74]; заслуживают внимания такие исследования комплексов металлов, как работы Меллера [46] по тиоцианату железа(III), Бейтса и Восбурга [8] по иодиду кадмия, Рилея и его сотрудников [29, 30, 62, 63], которые изучали главным образом комплексы меди(II) и кадмия. Стимулом к дальнейшим исследованиям послужило то, что в 1941 г. появились общие методы расчета ступенчатых констант устойчивости на основе экспериментальных функций $\bar{n}(a)$ и $\alpha_0(a)$, описанные Я. Бьеррумом [11] и Леденом [40].

В результате этих исследований были определены константы устойчивости для моноядерных комплексов ионов металлов с различными лигандами от монодентатных неорганических групп [13] до полидентатных аминополикарбоновых ионов и полиаминов [12]. Многие экспериментальные методы, применяемые с 1941 г., например потенциометрия, электропроводность, катализ, жидкостное распределение и метод растворимости, в основном те же, что и в начале столетия. Однако изобретение стеклянного электрода и использование изотопов в аналитической работе позволили применить более совершенные способы определения концентрации водородных ионов и распределения между двумя фазами. Некоторые из более поздних методов (например, спектроскопия) явились следствием развития инструментальной техники, в то время как другие (полярография и ионный обмен) используют явления, почти неизвестные первым химикам, изучавшим равновесие. Достигнуты значительные успехи в методике расчета констант устойчивости из экспериментальных

данных как для простых моноядерных форм, так и для систем, содержащих смешанные или полиядерным комплексы.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Andrews L. J., Chem. Revs., **54**, 713 (1954).
2. Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3644 (1949).
3. Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3113, 5034 (1950); **74**, 640 (1952).
4. Arrhenius S., Z. phys. Chem. (Leipzig), **1**, 631 (1887).
5. Arrhenius S., Z. phys. Chem. (Leipzig), **5**, 1 (1890).
6. Auerbach F., Smolczyk E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **110**, 65 (1924).
7. Бейлар Дж., ред., Химия координационных соединений, ИЛ, М., 1960.
8. Bates R. G., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **60**, 137 (1938).
9. Bent H. A., J. Phys. Chem., **60**, 123 (1956).
10. Berthelot M., Péan de St. Gilles L., Ann. chim. et phys., **68**, 225 (1863).
11. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
12. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I, Organic Ligands, Chemical Society, London, 1957.
13. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part II, Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1958.
14. Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter, (7) **12**, № 4 (1915); Z. anorg. u. allgem. Chem., **119**, 179 (1921).
15. Bloom H., Bockris J. O'M., in Bockris J. O'M., Ed., Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 2, Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., London, 1959.
16. Bodländer G., Eberlin W., Z. anorg. Chem., **39**, 197 (1904).
17. Bodländer G., Fittig R., Z. phys. Chem. (Leipzig), **39**, 597 (1902).
18. Bodländer G., Storbeck O., Z. anorg. Chem., **31**, 1 (1902).
19. Bodländer G., Storbeck O., Z. anorg. Chem., **31**, 458 (1902).
20. Bredig G., Z. phys. Chem. (Leipzig), **13**, 289 (1894).
21. Brønsted J. N., Chem. Revs., **5**, 293 (1928).
22. Busch D. H., Bailar J. C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4574 (1953).
23. Datta A. K., Dhar N., J. Chem. Soc., **107**, 824 (1915).
24. Edsall J. T., Felsenfeld G., Goodman D. S., Gurd F.R.N., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3054 (1954).
25. von Euler H., Ber., **36**, 1854 (1903).
26. von Euler H., Ber., **36**, 2878 (1903).
27. von Euler H., Ber., **36**, 3400 (1903).
28. von Euler H., Ber., **37**, 2768 (1904).
29. Ferrell E., Ridgion J. M., Riley H. L., J. Chem. Soc., **1934**, **1440**.
30. Ferrell E., Ridgion J. M., Riley H. L., J. Chem. Soc., **1936**, 1121.
31. Grossman H., Z. anorg. Chem., **43**, 356 (1905).
32. Guldberg C. M., Waage P., Études sur les affinités chimiques, Brögger and Christie, Christiania, 1867; Z. prakt. Chem., **19**, 69 (1879).
33. Gurd F. R. N., Wilcox P. E., Advances in Protein Chem., **11**, 311 (1956).

34. Gurney R. W., Ionic Processes in Solution, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.
35. van't Hoff J. H., Ber., **10**, 669 (1877).
36. Horstmann A., Ann., **187**, 48 (1877).
37. Horstmann A., Ann., **190**, 228 (1877).
38. Jacques A., Trans. Faraday Soc., **5**, 225 (1909).
39. Janz G. J., Solomons C., Gardner H. J., Chem. Revs., **58**, 461 (1958).
40. Leden I., Z. phys. Chem. (Leipzig). **188A**, 160 (1941).
41. Lemoine G., Ann. chim. et phys., **12**, 145 (1877).
42. Linderstrøm-Lang K., Rec. Trav. Lab. Carlsberg, **15**, № 9 (1924).
43. Martell A. E., Calvin M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952.
44. McCoy H. N., J. Am. Chem. Soc., **30**, 688 (1908).
45. Michaelis L., Chem. Revs., **16**, 243 (1935).
46. Møller M., Studies on Aqueous Solutions of Ferric Thiocyanate, Dana Bogtrykkeri, Copenhagen, 1937; Kem. Maanedsblad, **18**, 138 (1937).
47. Morse H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **41**, 709 (1902).
48. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950).
49. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
50. Mulliken R. S., J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
51. von Muralt A. L., J. Am. Chem. Soc., **52**, 3518 (1930).
52. Mysels K. J., J. Chem. Educ., **33**, 178 (1956).
53. Naumann A., Ber., **13**, 1050 (1880).
54. Noyes A. A., Z. phys. Chem. (Leipzig), **11**, 495 (1893).
55. Ogimachi N., Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4202 (1955).
56. Ostwald W., Z. phys. Chem. (Leipzig), **3**, 170 (1889).
57. Ostwald W., Z. phys. Chem. (Leipzig), **3**, 241 (1889).
58. Pedersen K. J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2615 (1934).
59. Prideaux E. B. R., J. Chem. Soc., **99**, 1224 (1911).
60. Prytz M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **172**, 147 (1928).
61. Rabin B. R., Trans. Faraday Soc., **52**, 1130 (1956).
62. Riley H. L., Gallafent V., J. Chem. Soc., **1932**, 514.
63. Riley H. L., Smith H. C., J. Chem. Soc., **1934**, 1448.
64. Ringbom A., J. Chem. Educ., **35**, 282 (1958).
65. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
66. Россотти Ф., в книге «Современная химия координационных соединений» под ред. Льюиса Дж. и Уилкинса Р., ИЛ, М., 1963.
67. Scatchard G., Hughes W. L., Gurd F. R. N., Wilcox P. E., in Gurd F. R. N., Ed., Chemical Specificity in Biological Interactions, Academic Press, Inc., New York, 1954.
68. Sherrill M. S., Z. phys. Chem. (Leipzig), **43**, 705 (1903).
69. Simms H. S., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1239 (1926).
70. Taube H., Chem. Revs., **50**, 69 (1952).
71. Taube H., J. Phys. Chem., **58**, 523 (1954).
72. Van Artsdalen E. R., in Hamer W. J., Ed., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
73. Watelle-Marion G., J. chim. phys., **56**, 302 (1959).
74. Weber H. H., Biochem. Z., **189**, 381 (1927).
75. Wegscheider R., Monatsh., **23**, 599 (1902).

ГЛАВА 2

# ОТНОШЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ И КОНЦЕНТРАЦИЙ

Константы равновесия образования комплексов в растворе при данной температуре обычно бывают представлены или как отношения активностей («термодинамические» константы устойчивости), которые не зависят от ионной среды, или как отношения концентраций («стехиометрические» константы устойчивости), что справедливо только для раствора определенного состава. Если определяют отношения концентраций в присутствии большого избытка «фоновой» соли (см. гл. 2, разд. 1), можно предположить, что коэффициенты активности не зависят от концентраций реагирующих форм, а только от природы и концентрации фонового электролита. Стехиометрические константы устойчивости, полученные при этих условиях, являются также термодинамическими величинами, отнесенными к стандартному состоянию, в котором все коэффициенты активности равны единице при нулевых концентрациях А и В в данной солевой среде. Здесь, однако, термин «термодинамическая» константа устойчивости будем применять в его обычном значении, т. е. только для обозначения отношения активностей.

Многие химики отношению активностей придают большее значение, чем отношению концентраций, и, в принципе, отношения активностей предпочтительнее для обсуждения факторов, управляющих устойчивостью комплексов. Кроме того, они более тесно связаны со стандартными энтальпиями и энтропиями комплексообразования в чистом растворителе [100]. Однако точное определение значений этих термодинамических констант устойчивости может оказаться очень трудным, особенно для систем, в которых сосуществует несколько комплексов. В самом деле, для слабых комплексов значение ${}^{T}K_n$ зависит от произвольно выбранного расстояния максимального сближения свободных А и В. Поэтому лучше получать надежные значения стехиометрических констант (которые описывают устойчивость форм относительно соответствующих комплексов с молекулами растворителя и ионами среды; см. гл. 2, разд. 1, В), чем менее надежные значения термодинамических констант (которые также не дают абсолютной устойчивости, а только лишь устойчи-

вость относительно сольватированных форм). Конечно, любое сравнение стехиометрических констант должно относиться к значениям, полученным при той же температуре в той же ионной среде.

Ряд физических методов изучения комплексов в растворах дает скорее сведения об активности, чем о концентрации данной формы. Например, потенциометрически можно определить активности водородных ионов и ряда ионов металлов и неорганических анионов (см. гл. 7). Если было бы возможно измерить активности форм, А, $BA_n$ и В или $BA_{n-1}$, то полные или ступенчатые термодинамические константы устойчивости могли бы быть получены непосредственно по уравнению (1-1). С другой стороны, если бы равновесные концентрации этих форм могли быть измерены, например, химическим анализом инертной системы (см. гл. 6), то соответствующие стехиометрические константы устойчивости можно было бы рассчитать по уравнениям (1-5) или (1-6). Однако поскольку измерить активности или концентрации более чем одной или двух присутствующих форм редко возможно, то обычно этим путем нельзя получить значения констант устойчивости.

Если невозможно измерить активности или концентрации всех трех рассматриваемых форм, то обычно проще определить стехиометрические константы, чем термодинамические. Например, в системе, в которой образуется только первый комплекс ВА, активности и концентрации В, А и ВА связаны между собой уравнениями баланса масс

$$A = a + [\mathrm{BA}] = \{\mathrm{A}\}\,\gamma_{\mathrm{A}}^{-1} + \{\mathrm{BA}\}\,\gamma_{\mathrm{BA}}^{-1}, \tag{2-1}$$

$$B = b + [\mathrm{BA}] = \{\mathrm{B}\}\,\gamma_{B}^{-1} + \{\mathrm{BA}\}\,\gamma_{\mathrm{BA}}^{-1}, \tag{2-2}$$

где $B$ и $A$ — общие концентрации центральной группы и лиганда в системе, а $b$ и $a$ — соответствующие равновесные концентрации. Если значения $A$ и $B$ известны, то для нахождения стехиометрической константы устойчивости требуется измерение концентрации только одной из форм В, А и ВА:

$$K_1 = \frac{[\mathrm{BA}]}{(B - [\mathrm{BA}])\,(A - [\mathrm{BA}])} = \frac{A - a}{(B - A + a)\,a} = \frac{B - b}{b\,(A - B + b)}. \tag{2-3}$$

Однако расчет термодинамической константы из значений $A$ и $B$ и измеренной активности одной из форм требует также знания трех коэффициентов активности $\gamma_{\mathrm{A}}$, $\gamma_{\mathrm{B}}$ и $\gamma_{\mathrm{BA}}$. Например, $^{T}K_1$ связано с экспериментальными величинами $A$, $B$ и $\{\mathrm{A}\}$ выражением

$$^{T}K_1 = \frac{\gamma_{\mathrm{BA}}\left(A - \{\mathrm{A}\}\,\gamma_{A}^{-1}\right)}{\gamma_{\mathrm{B}}\left(B - A + \{\mathrm{A}\}\,\gamma_{A}^{-1}\right)\{\mathrm{A}\}} \tag{2-4}$$

и аналогичными выражениями с экспериментальными величинами $A$, $B$, {B} и $A$, $B$, {BA}. Так как часто бывает трудно получить достаточно надежные коэффициенты активности (см. гл. 2, разд. 2,В), то достоверность значений термодинамических констант устойчивости, рассчитанных по уравнению (2-1), вызывает сомнения.

Если образуется более одного комплекса, то концентрации каждой формы не могут быть рассчитаны непосредственно из измерений {A}, $a$, {B} или $b$ на основании простых соотношений баланса. В этом случае опять-таки, например, из данных $A$, $B$, $a$ или $A$, $B$, $[BA_c]$ (где $c \geqslant 0$) удобнее получить стехиометрические константы, которые не включают коэффициентов активности, чем соответствующие термодинамические значения. При этом необязательно, чтобы значения коэффициентов активности были известны, если при исследовании соблюдается их постоянство. В противоположность этому, вычисление термодинамических констант из измерений $A$, $B$, а также активностей или концентрации A или $BA_n$, обычно требует знания коэффициентов активности для каждой из $(N+2)$ форм, присутствующих в системе B, A, BA, ..., $BA_N$. Поэтому термодинамические константы лучше получать при экстраполяции к бесконечному разведению стехиометрических констант, которые определяются при использовании растворов с известной ионной силой (см. гл. 2, разд. 2, В).

## 1. КОНТРОЛЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Бидерманн и Силлен [11] представили исторический обзор работ по контролю коэффициентов активности в водных растворах с помощью *постоянной ионной среды*; при этом измерения обычно выполнялись в присутствии избытка электролита, который, как обычно предполагается, не образует комплексов с A или B. В литературе сообщалось, что Бодлендер использовал постоянную ионную среду, но, по-видимому, первой опубликованной работой такого рода явилось сообщение Гроссмана [41] в 1905 г. Гроссман изучил реакции между ртутью(II) и тиоцианат-ионом в растворах, которые содержали также нитрат-ионы и ионы калия в таких количествах, чтобы поддерживать постоянную общую концентрацию ионов калия. Постоянная концентрация ионов калия была использована также Н. Бьеррумом [15], который изучил гидролиз хрома(III). Бьеррум наблюдал, что константа гидролиза изменяется с изменением общей концентрации ионов хрома в растворах, которые не содержат нейтрального электролита, но остается почти постоянной в 0,1 $M$ растворах хлорида калия.

Понятие *ионной силы* было введено в 1921 г. Льюисом и Рендаллом [71], которые установили, что «для разбавленных растворов коэффициент активности данного сильного электролита одинаков во всех растворах одинаковой ионной силы». Теоретические соотношения между ионной силой и коэффициентом активности были выведены Дебаем и Хюккелем [34] в 1923 г., и с тех пор многие исследователи пытаются сохранять коэффициенты активности постоянными применением растворов *постоянной ионной силы*. Если комплексообразование вызывает заметное изменение ионной силы $\mu$, то предварительные значения $\bar{n}$ [37, 104] или констант устойчивости [3, 69] можно получить, используя растворы с той же самой первоначальной ионной силой, и эти значения можно использовать для расчета добавочного количества электролита, которое требуется для компенсации изменений, вызванных комплексообразованием. Окончательные значения констант устойчивости получают затем, используя растворы, в которых $\mu$ поддерживается постоянным.

Несколько иной подход использовал Брёнстед, изучая коэффициенты активности вещества, которое в малых концентрациях присутствовало в концентрированных растворах другого электролита. Брёнстед [18] показал, что малые изменения в концентрации растворенного вещества оказывают пренебрежимо малый эффект на его коэффициенты активности при условии, что концентрации этого вещества несравнимо меньше концентрации фоновой соли. Высокие концентрации фонового нейтрального электролита были использованы также Я. Бьеррумом [12, 13] в его работах с амминами металлов и Леденом в работе по комплексам кадмия [69]. После 1941 г. некоторые типы постоянных ионных сред были использованы в работах большинства исследователей, изучавших системы со сложным комплексообразованием.

### А. Состав ионной среды

Состав постоянной ионной среды значительно отличается у разных исследователей. Во многих работах по диссоциации кислот экспериментаторы использовали растворы с формально постоянной ионной силой. Другие исследователи применяли растворы с постоянной общей эквивалентной концентрацией всех ионов или постоянной концентрацией специфичного некомплексообразующего аниона или катиона.

Как было отмечено впервые Льюисом и Рендаллом [71], коэффициенты активности не зависят от природы среды только при очень низких ионных силах. Например, средний коэффи-

циент активности соляной кислоты в растворах хлоридов щелочных металлов с постоянной общей ионной силой является функцией как концентрации водородных ионов, так и природы фонового катиона [51] (см. рис. 1). Эллиля [35, 36] нашел, что константы ассоциации уксусной кислоты в растворах, где $\mu = 0{,}05\ M$, зависят как от природы, так и от концентрации фоновой соли даже для электролитов с одинаковым типом заряда (см. рис. 2). Такое же поведение наблюдалось также в случае других органических кислот [60, 61, 62] и для систем бромида [81] и сульфата [79] меди(II). Килпи и сотрудники [63] показали, что на анионные реакции

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-,$$

$$2HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + PO_4^{3-}$$

оказывает влияние катион, а не анион фонового электролита, как можно было бы ожидать на основании теории Брёнстеда о специфическом ионном взаимодействии [17].

Песонен [83] получил подобные результаты для анионной реакции

$$AlA^- + H_2A^{2-} \rightleftharpoons AlA_2^{5-} + 2H^+, \qquad (2\text{-}5)$$

где $A^{4-}$ — катехолдисульфонат-ион (см. рис. 3). Катионная реакция

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$

была изучена Олсоном и Симонсоном [91], которые нашли, что спектры поглощения растворов гидролизованного железа(III) для различных концентраций перхлоратов натрия, бария и лантана оказались идентичными у растворов одинаковой концентрации перхлорат-ионов, а не одинаковой ионной силы. Однако Сайкс [108] интерпретировал это как результат комплексообразования между железом(III) и перхлорат-ионами. Он предположил, что в использованной области концентраций ($\mu \leqslant 0{,}15\ M$) коэффициенты активности являются функциями только ионной силы. Мак Кей [74] постулировал, что коэффициенты активности реагирующих форм мало изменяются, если катион нейтральной соли частично заменяется другим без изменения ионной силы при условии, что коэффициенты активности двух фоновых электролитов очень близки. Однако использование растворов с ионной силой 1 *M* [37], 2 *M*[107] или даже 3 *M* [69] нельзя рекомендовать для изучения слабых комплексов, особенно, если реагирующие формы и фоновая соль отличны по типу зарядов.

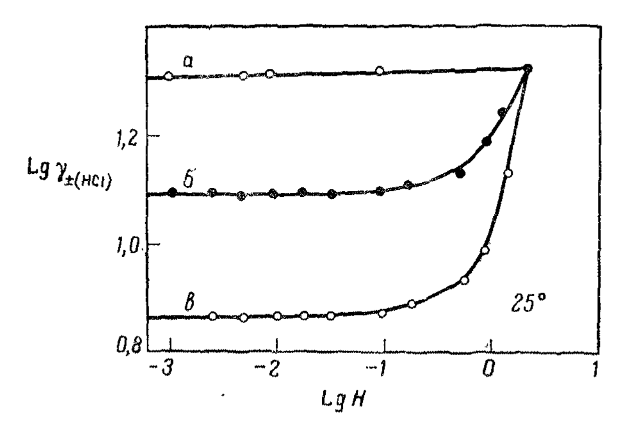



Рис. 1. Средние коэффициенты активности $\gamma_{\pm}$ соляной кислоты в 3 *М* хлоридных растворах, содержащих (3 — *Н*) *М* лития, натрия, калия [51].

*а* — литий; *б* — натрий; *в* — калий.

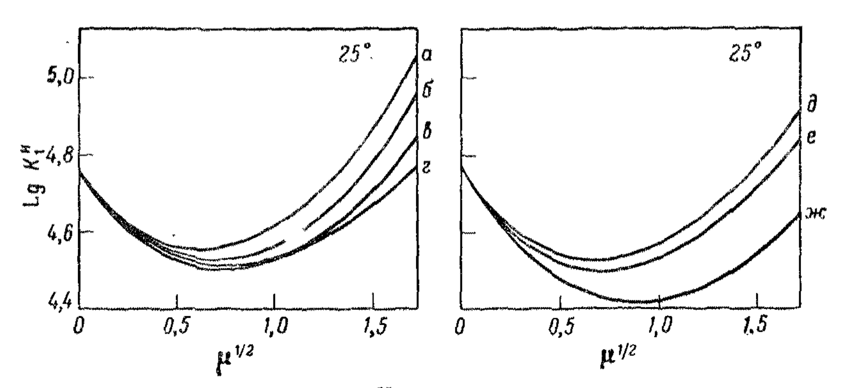



Рис. 2. Зависимость $\lg K_1^{\mathrm{H}}$ для уксусной кислоты от природы и концентрации фонового электролита [35].

*а* — $NaClO_4$; *б* — NaBr; *в* — NaCl; *г* — $NaNO_3$; *д* — KCl; *е* — NaCl; *ж* — LiCl.

Более удовлетворительным методом является сохранение постоянства ионного состава среды с помощью большого избытка некоторого электролита. Например, при изучении гидролиза ионов металлов в кислых растворах следует варьировать концентрации ионов металла и водорода, не допуская изменений анионной компоненты растворенного вещества. Поэтому Силлен и его сотрудники [102, 103] использовали постоянную

высокую концентрацию данного аниона (обычно 3*M* раствор перхлорат-ионов) и составляли баланс с ионами натрия. Напротив, если реагирующие формы главным образом анионные, то растворы могут содержать постоянную высокую концентрацию соответствующего катиона. В системах, где в реакции принимают участие как положительный, так и отрицательный ионы,

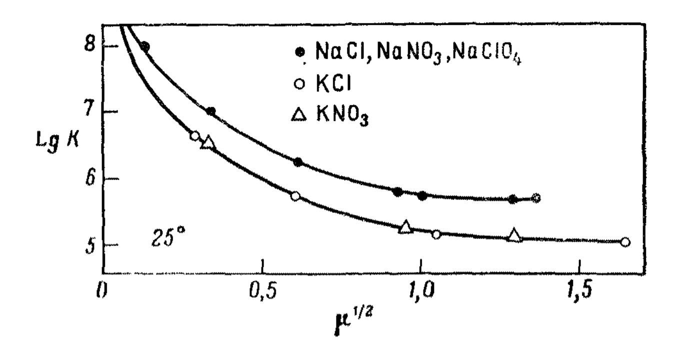



Рис. 3. Зависимость lg *K* для реакции (2.5) от природы и концентрации фонового электролита [83].

можно сохранять постоянной общую эквивалентную концентрацию ионов данного знака при условии, что один катион и один анион постоянно присутствуют в большом избытке. Этот метод можно усовершенствовать, применяя постоянные общие концентрации ионов каждого типа заряда; например, Педерсен [93] изучил систему ацетат меди(II), используя растворы, в которых ионы $Cu^{2+}$ и $CuA^{+}$ замещались на $Ba^{2+}$ и $Na^{+}$ соответственно, и предположил, что присутствием комплексов ацетата бария можно пренебречь. При использовании техники титрования необходимо позаботиться о том, чтобы не произошло случайного изменения состава среды. Ионная среда титранта должна быть такой же, как среда первоначального раствора; так, если водный титрант добавляется в раствор смешанного водно-органического растворителя, то в титрант надо добавить соответствующее количество чистого органического компонента. Постоянные ионные среды, в которых А и В являются главными составляющими компонентами, использовались при изучении полиядерных комплексов (см. гл. 17, разд. 7, А). Контроль коэффициентов активности в гетерогенных системах, применяемых при изучении растворимости, экстракции растворителями и ионном обмене, обсуждается в гл. 9—11.

### Б. Ограничения метода постоянной ионной среды

Использование высокой концентрации фонового электролита не дает возможности получить какую-либо информацию о комплексах, образующихся между реагирующими формами и ионами среды, что является основным недостатком этого метода. Более того, изучение равновесия в разбавленных растворах не позволяет выявить какое-либо отличие между формами, содержащими разное число молекул растворителя. Так называемая «свободная» концентрация формы S в водном растворе, который содержит фоновый электролит XY, может состоять из концентраций ряда форм, содержащих различные количества ионов среды и молекул воды. Таким образом, символ [S] в действительности представляет собой

$$\sum_x \sum_y \sum_w [SX_xY_y(H_2O)_w].$$

Силлен [103] отметил, что могут возникнуть осложнения, если один из ионов среды превращается в реагирующую форму путем присоединения или отщепления протона. Например, если при изучении амминов металлов в качестве фонового электролита используется соль аммония, то имеет место реакция

$$A + H \rightleftarrows X.$$

Более того, поскольку

$$H_2O \rightleftarrows H + OH,$$

форму $BA_nX_xY_y(H_2O)_w$ можно представить равным образом как

$$BA_{n-1}(OH)X_{x+1}Y_y(H_2O)_{w-1}$$

и невозможно провести различие между двумя формами $BA_n$ и $BA_{n-1}(OH)$ в присутствии большого избытка X. Аналогично, при изучении гидролиза в водных или частично водных растворах невозможно различить формы $B(OH)_{2n}(H_2O)_w$ и $BO_n(H_2O)_{n+w}$. Значения $w$ при изучении равновесий этим методом в присутствии или в отсутствие фоновой соли также остаются неизвестными.

Дальнейшее ограничение использования постоянной ионной среды заключается в том, что из-за наличия фонового электролита установить влияние комплексообразования на некоторые физические свойства раствора оказывается довольно трудно. В этом случае изменения в измеряемом свойстве, относящемся к комплексообразованию, становятся разностью двух больших величин и надежную информацию можно получить только из чрезвычайно точных данных. Так, постоянную ионную среду редко можно использовать при изучении проводимости (ср. гл. 15, разд. 1).

### В. Выбор подходящей среды

Несмотря на ограничения, упомянутые выше, метод постоянной ионной среды для контроля коэффициентов активности крайне полезен и может быть применен в сочетании с большинством физико-химических методов для изучения равновесия в растворе. Выбор фонового электролита для данного исследования определяется рядом факторов.

Фоновый электролит по возможности не должен оказывать влияния на измеряемое физическое свойство; например, соль, используемая в качестве фонового электролита при спектрофотометрическом исследовании, должна иметь малый коэффициент экстинкции при рабочей длине волны.

Так как нельзя определить число ионов среды X и Y, которые при использовании постоянной ионной среды соединяются с какими-либо формами, то константа равновесия, полученная для образования комплекса $BA_n$, является мерой устойчивости различных форм

$$\sum_x \sum_y \sum_w BA_nX_xY_y(H_2O)_w \qquad (x \geqslant 0,\ y \geqslant 0,\ w \geqslant 0)$$

относительно устойчивости форм

$$\sum_x \sum_y \sum_w BX_xY_y(H_2O)_w \quad \text{и} \quad \sum_x \sum_y \sum_w AX_xY_y(H_2O)_w.$$

Поэтому желателен выбор такого фонового электролита, который образует с исследуемыми формами только очень слабые комплексы. Наиболее широко используются соли щелочных металлов с однозаряженными анионами (часто перхлорат-ионом).

Следует удалять вещества типа буферных реагентов, которые образуют комплексы с A, B или $BA_n$, а также обуславливают концентрации гидроксильного иона, достаточные, чтобы вызвать заметный гидролиз. Однако, в принципе, вводя поправки, можно проводить исследование и в присутствии гидроксокомплексов или комплексов, образующихся с буферным или фоновым электролитом, если известны соответствующие константы устойчивости (см. гл. 4, разд. 4, Д). Как видно из разд. 1, Б гл. 2, ионы среды не должны быть кислотами или основаниями, сопряженными реагирующим формам.

Фоновая соль, конечно, должна быть достаточно растворимой в применяемом растворителе, чтобы дать ионную среду требуемой концентрации. Это условие обычно мешает использованию перхлоратов калия и аммония в водном растворе и значительно ограничивает выбор фонового электролита для работы в органических и смешанных водно-органических раство-

рителях. Однако Силлен и его сотрудники [1, 2, 8, 72] применяли $1M$ и $2M$ растворы перхлората лития в качестве фоновой соли для потенциометрических измерений в безводном диэтиловом эфире. Если используется водно-органический растворитель, то влияние фонового электролита на уменьшение взаимной смешиваемости растворителей проявляется гораздо слабее, так что система не перестает быть гомогенной. Более того, ионы среды не должны образовывать нерастворимых комплексов с формами В, А или $BA_n$. Например, перхлорат-ион непригоден для изучения систем медь(II) — пиридин или медь(II) — этилендиамин, так как смешанные комплексы $Cu(py)_4(ClO_4)_2$ и $Cu(en)_2(ClO_4)_2$ очень слабо растворимы в воде. Перхлорат-ион нельзя использовать также с ионами металлов, которые являются сильными восстанавливающими агентами, например с ванадием(III) [65].

Природа и концентрация фоновой соли определяют те влияния на коэффициенты активности, которые вызываются изменениями, имеющими место в исследуемой среде. Известно довольно мало работ по коэффициентам активности форм с низкой концентрацией в растворе, содержащем два или более фоновых электролита, и, кроме того, исследования смешанных электролитов [51, 99], по-видимому, ограничиваются применением водных растворов. Бидерманн и Силлен [11] изучили поведение водородного окислительно-восстановительного и металлического электродов в средах с концентрацией $3M$ по перхлорат-иону, которые содержали переменные количества водородных и натриевых ионов и низкие постоянные концентрации исследуемого катиона (см. гл. 7, разд. 2, Б). Они измерили влияние концентрации водородных ионов $h$ на величину

$$E_j' = E_j \pm \frac{\mathfrak{R}T}{zF} \lg \gamma,$$

где $E_j$ — потенциал жидкостного соединения, $z$ — изменение заряда иона для электродной реакции и $\gamma$ — соответствующий коэффициент активности или отношение коэффициентов активности. Было найдено, что в области $0<h<0{,}6\ M$ величина $|E_j'$ представляла собой функцию $h$, одинаковую для электродов, обратимых по отношению к водороду, серебру(I), меди(II), ртути(I) [11], индию(III) [10] и висмуту(III) [90], и для окислительно-восстановительного электрода железо(II)/железо(III) [11]. Эти результаты указывают, что или $\gamma$ не зависит от $h$ в этой концентрационной области или $\gamma$ является одинаковой функцией $h$ для всех изученных электродных реакций. Так как катионы значительно отличились по размеру, заряду и электронной структуре, то Бидерманн и Силлен [9, 11] отдали предпочте-

ние первой интерпретации. Более высокие значения $d|E'_j|/dh$ наблюдались для реакций, включающих анионы, но, по-видимому, для хлоридного и бромидного электродов $|E'_j|$ является одинаковой функцией от $h$.

Мак-Кей [75] усомнился в интерпретации Бидерманна и Силлена и указал, что если правило Харнеда [50] можно применить к системам этого типа, то при замещении доли $\mathfrak{x}$ ионов натрия на ионы водорода в растворах постоянной концентрации $m$ следует ожидать изменения коэффициента активности одновалентного катиона М на величину

$$\Delta \lg \gamma_M = \mathfrak{x}(F \lg \gamma_H^0 - F' \lg \gamma_{Na}^0 + F'' \lg \gamma_M^0), \quad (2\text{-}6)$$

где $\gamma_H^0$, $\gamma_{Na}^0$ и $\gamma_M^0$ являются средними коэффициентами активности $HClO_4$, $NaClO_4$ и $MClO_4$ в чистых растворах каждой из этих форм с концентрацией $m$. Величины $F$, $F'$ и $F''$ обычно зависят от природы катионов Na и H в фоновом электролите. В простейшем случае, который развит Гуггенгеймом [42], $F$ и $F'$ имеют постоянные значения, равные 0,5, и $F''$ равно нулю. Следовательно, изменения $\gamma_M$ от $h$ не зависят от природы М. Однако имеется еще слишком мало данных, чтобы соотношения такого типа можно было считать достаточным объяснением результатов, полученных Бидерманном и Силленом для многовалентных катионов.

Основные теоретические предпосылки, которыми руководствуются при выборе среды, определяют и то, является ли уравнение (2-6) вполне удовлетворительным описанием поведения малых концентраций растворенного вещества в присутствии смешанного фонового электролита.

Так как

$$\Delta \lg \gamma_M \propto \mathfrak{x} \quad \text{и} \quad \mathfrak{x} = hm^{-1},$$

то изменение $\lg \gamma_M$, вызванное замещением ионов натрия на водородные ионы данной концентрации $h$, обратно пропорционально общей концентрации $m$ фоновой соли. Следовательно, кажется целесообразным использовать ионную среду высокой концентрации, особенно, если требуется высокая концентрация ионов водорода или лиганда. В работах по гидролизу ионов металлов, например, часто нужно было использовать высокие концентрации ионов водорода для того, чтобы получить растворы, содержащие негидролизованные формы. Аналогично этому, комплексы ионов металлов с неорганическими лигандами удобно изучать в растворах, в которых концентрации ионов натрия и исследуемого иона металла поддерживаются постоянными, а отношение концентраций ионов перхлората и

лиганда изменяется. Так как многие неорганические лиганды образуют слабые комплексы, то могут потребоваться высокие концентрации лиганда. В исследованиях такого типа часто используются растворы с концентрациями 3*М* или 4*М* по ионам натрия или перхлората. Однако не всегда удобно использовать высокую концентрацию солевой среды; при этом важными факторами являются стоимость и время приготовления больших количеств высоко очищенного материала. Кроме того, иногда требуется экстраполировать значения стехиометрических констант, измеренных при нескольких значениях ионной среды к бесконечному разбавлению, чтобы получить значения термодинамических констант устойчивости (см. гл. 2, разд. 2, В); в таких случаях концентрацию фонового электролита целесообразно поддерживать по возможности более низкой при условии соответствующего контроля коэффициентов активности.

Уравнение (2-6) выражает также то, что функция $\Delta \lg \gamma_M(\mathfrak{x})$ зависит от члена $\lg \gamma_H^0 - \lg \gamma_X^0$ в системах, в которых катионы X фоновой соли замещаются ионами водорода. Поэтому фоновый электролит следует выбирать так, чтобы член $\lg \gamma_H^0 - \lg \gamma_X^0$ был как можно меньше. В растворах галогенидов щелочных металлов одинаковой нормальности значение члена $\lg \gamma_H^0 - \lg \gamma_X^0$ увеличивается с увеличением размера катиона [51] (см. рис. 1). Как показали Тонг и Кинг [109] и МакКей [75], по этой причине катион лития более предпочтителен, чем катион натрия в качестве фонового катиона для систем, в которых изменяется концентрация ионов водорода; однако, соли лития гораздо дороже, чем соответствующие соединения натрия. Кроме того, Рабидо [96] нашел, что потенциал пары плутоний(III)/плутоний(IV) в среде $h = 0{,}1\,M$, $[Li^+] = 1{,}9\,M$ и $[ClO_4^-] = 2{,}0M$ изменяется только на 1 *мв*, если ионы лития полностью заменяются ионами натрия. Если уравнение типа (2-6) справедливо для систем, в которых анионы Y среды заменяются анионными лигандами A, то член $\lg \gamma_A^0 - \lg \gamma_X^0$ должен быть по возможности наименьшим. Аналогичные соображения, по-видимому, управляют выбором фонового электролита для работы в органических и смешанных водно-органических растворителях.

Если функция $\Delta \lg \gamma_M(\mathfrak{x})$ не зависит от природы M, а также от природы двух фоновых электролитов, то бывает очень трудно решить, остается ли значение $\lg \gamma_M$ существенно постоянным или нет во всей серии измерений (см. стр. 41). Однако в системах, в которых образуется только один комплекс, графическая зависимость $\alpha_c$ и $\bar{n}$ от $\lg a$ изображается некоторой

типовой кривой единой формы (гл. 5, разд. 1). Так как эти величины включают только изменения концентраций, то заметные изменения в коэффициентах активности должны вызывать отклонения экспериментальных данных от теоретических функций. Если образуются только два комплекса, то функции $\alpha_c(\lg a)$ и $\bar{n}(\lg a)$ на графике являются не типовыми кривыми единой формы, а симметричными относительно точки $\bar{n}=1$ (гл. 5, разд. 2). Большие изменения в коэффициентах активности опять-таки должны вызывать отклонения от предсказанного поведения. В системах, в которых образуется более двух комплексов, критерий симметрии можно применить к функции $\alpha_c(\lg a)$, но не к функции $\bar{n}(\lg a)$, которая не является симметричной и не имеет единой формы.

## 2. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ И КОНСТАНТЫ БРЁНСТЕДА

### А. Стехиометрические константы

Если коэффициенты активности всех форм поддерживаются постоянными во всем исследовании, то измерение по крайней мере $N$ наборов значений ($a$, $A$, $B$) или ($[BA_c]$, $A$, $B$) для $c \geqslant 0$ приводит, в принципе, к $N$ стехиометрическим константам устойчивости (см. гл. 3 и 5). Отношения концентраций можно получить также из криоскопических измерений в эвтектической точке (гл. 12). Свойства, включающие один или более коэффициентов распределения или факторы интенсивности, например коэффициенты экстинкции, также можно использовать при условии, что эти параметры остаются постоянными и что фоновый электролит не влияет на измерения.

### Б. Константы Брёнстеда

Значения констант Брёнстеда или смешанных констант, которые определены на стр. 21, часто приводятся для равновесий диссоциации кислот и оснований. Так как эти значения включают *концентрации* кислотных форм и сопряженных с ними оснований, а также *активность* водородного иона, то они справедливы только для определенной ионной среды. Константы Брёнстеда, значения которых обычно получают из потенциометрических измерений активности водородных ионов, более полно обсуждаются в разд. 3, А гл. 7.

## В. Термодинамические константы

Ступенчатую термодинамическую константу устойчивости ${}^{T}K_n$, в принципе, можно рассчитать из соответствующей стехиометрической константы с помощью уравнения (1-5) при условии, что коэффициенты активности форм $BA_n$, $BA_{n-1}$ и А известны или могут быть вычислены. Аналогично, термодинамическую константу устойчивости формы ВА можно получить из данных $B$, $A$, {A}; $B$, $A$, {B} или $B$, $A$, {BA} посредством уравнений типа (2-4) и при условии, что образуется только первый комплекс и коэффициенты $\gamma_B$, $\gamma_A$ и $\gamma_{BA}$ известны. Аналогичный метод можно использовать, чтобы получить значения ${}^{T}K_1$ и ${}^{T}K_2$ из измерений {A} в системах, в которых $N=2$ [39].

Если измерения выполнены в отсутствие большого избытка фоновой соли, то ионная сила раствора неизвестна. Предварительные значения $\mu$ можно получить, предположив, что все коэффициенты активности равны единице. Затем получают приближенные значения $\gamma_{BA_n}$, $\gamma_{BA_{n-1}}$ и $\gamma_A$, как описано ниже, и рассчитывают лучшее значение $\mu$. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнута сходимость [7].

Коэффициенты активности форм $BA_n$, $BA_{n-1}$ и А редко бывают измерены при точно тех же условиях, которые используют для определения $K_n$. Однако возможен вполне удовлетворительный выход — скомбинировать значения коэффициентов активности, определенные в одной ионной среде, со стехиометрическими константами устойчивости, которые относятся к другой среде очень близкого состава. Например, Ларссон и Аделл [68] нашли, что средний коэффициент активности диссоциированного бензоата серебра является функцией от ионной силы, одинаковой в растворах нитратов натрия, калия и бария. Леден [70] предположил, что такая же функция должна быть справедлива для растворов перхлората натрия и что активность незаряженной молекулы бензоата серебра равна единице независимо от ионной силы. Он использовал эти коэффициенты активности, чтобы рассчитать первую термодинамическую константу устойчивости из значений стехиометрической константы в 0,2 *M* и 0,1 *M* растворах перхлората натрия. Так как оба значения $\lg {}^{T}K_1$ отличаются только на 0,05 логарифмической единицы, то кажется, что предположение Ледена приблизительно удовлетворяется.

Так как требуемые коэффициенты активности редко бывают известны, то часто предполагают приближенные значения. Например, обычно предполагают, что коэффициент активности отдельного иона равен среднему коэффициенту активности $\gamma_\pm$ одного из его соединений. Так, коэффициент активности иона

водорода обычно принимают равным значению среднего коэффициента активности соляной кислоты в чистом растворе такой же концентрации. Однако предположения такого рода несправедливы в присутствии высоких концентраций фонового электролита (см. гл. 2, разд. 1, А и рис. 1); тогда можно предположить, что коэффициент активности растворенного вещества близок к коэффициенту активности фонового электролита [26]. Предположение о том, что $\gamma_{\pm}$ является функцией от ионной силы $\mu$, одинаковой для электролитов одинакового заряда, справедливо только в очень разбавленном растворе. Кроме того, значения индивидуальных ионных коэффициентов активности, приводимые Килландом [59], вероятно, не действительны в растворах смешанных электролитов. Некоторые исследователи [14, 38] предполагают, что отношение $\gamma_{BA_n}/\gamma_{BA_{n-1}}$ всегда постоянно, часто равно единице, однако это предположение, вероятно, мало оправданно, особенно, если формы $BA_n$ и $BA_{n-1}$ отличаются по заряду. Если концентрация растворенного вещества *не очень низкая, можно внести ошибки, предположив, что коэффициент* активности незаряженной формы равен единице. Например, коэффициент активности недиссоциированной азотной кислоты изменяется от 1 до $\sim 3$ в концентрационной области $0 \leqslant H \leqslant 24$ *М* [76], где $H$ — общая концентрация кислоты. Кинг и Рис [64] нашли, что коэффициент активности ТТА (теноилтрифторацетона) в бензоле значительно меньше единицы в растворах, содержащих более чем 0,1 *М* ТТА. Аналогичное поведение обнаружил Рис [98] для незаряженного комплекса урана(IV) с ТТА. Предположение [106], что коэффициент активности комплекса нептуния(IV) является такой же функцией концентрации ТТА, вероятно, справедливо, так как центральные ионы близки по размеру и почти полностью экранированы большими молекулами лигандов. Однако предположения такого типа, по-видимому, нельзя применить к другим системам, и эксперименты по распределению жидкость-жидкость или жидкость-смола лучше всего выполнять при таких условиях, чтобы коэффициенты активности в органической фазе оставались постоянными (см. гл. 10, разд. 1, А и гл. 11, разд. 1, А). Если одна или несколько форм являются дипольными, как часто бывает при равновесиях, в которых участвуют органические группы, возникают дополнительные трудности [5, 66]. Кирквуд [66] показал, что, за исключением очень разбавленных растворов [56, 57], коэффициент активности дипольного иона зависит от его формы и эффективного расстояния между зарядами.

Так как методы предсказания коэффициентов активности редко бывают удовлетворительны, то часто рассчитывают

приближенные значения. Для классической модели бинарного электролита с величинами зарядов $z_1$ и $z_2$ в разбавленном растворе (модель Дебая — Хюккеля) [34] известно следующее соотношение:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{\mathcal{A} z_1 z_2 \mu^{1/2}}{1 + \mathcal{B} \mathring{a} \mu^{1/2}}, \qquad (2\text{-}7)$$

где $\mathring{a}$ — параметр размера иона, $\mathcal{A}$ и $\mathcal{B}$ — константы для данной температуры и диэлектрической постоянной, которые можно найти по таблицам [73]. Приближенные значения неизвестного параметра $\mathring{a}$ обычно определяются как из ионных размеров [27, 55], так и из бьеррумовского критического расстояния [16] ионов одинакового типа заряда [99]. Однако это также неудовлетворительно, поскольку в чистом растворе $\mathring{a}$ относится к расстоянию максимального сближения свободных, а не объединенных в пары ионов. В растворах, содержащих фоновую соль, предсказать подходящее значение $\mathring{a}$ еще труднее, так как в смешанных электролитах физическая роль параметра ионного размера точно неизвестна. Выбор значения $\mathring{a}$ также труден в смешанных водно-органических растворителях. К очень разбавленным водным растворам применимо предположение Гюнтельберга [46], что $\mathcal{B}\mathring{a} = 1$ [25, 33], хотя значение $\mathring{a}$ (3,04 Å при 25°) не имеет физической реальности, за исключением электролитов 1 : 1. Предельное соотношение Дебая — Хюккеля, в котором $\mathcal{B}\mathring{a}\mu^{1/2} \ll 1$, следует использовать только для растворов электролитов 1 : 1, в которых $\mu \leqslant 10^{-3}$ $M$ (см., например, [99, 105]).

Коэффициенты активности наиболее часто определяются посредством одной из расширенных форм уравнения Дебая — Хюккеля, например

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{\mathcal{A} z_1 z_2 \mu^{1/2}}{1 + \mathcal{B} \mathring{a} \mu^{1/2}} + \mathcal{C}\mu, \qquad (2\text{-}8)$$

где $\mathcal{C}$ зависит от типа заряда и коэффициента взаимодействия электролита [45]. Согласно сообщению Дэвиса [29], два неизвестных параметра $\mathring{a}$ и $\mathcal{C}$ можно фиксировать, предположив, что $\mathcal{B}\mathring{a} = 1$ и $\mathcal{C} = 0{,}1\, z_1 z_2$ при 25° в разбавленном растворе, что широко используется английскими электрохимиками. Для электролита 2 : 2 в области $\mu \leqslant 0{,}1$ $M$ значение $\gamma_{\pm}$, вычисленное из уравнения Дэвиса, близко значению, рассчитанному с использованием величин $\mathring{a} = 4{,}3$ Å и $\mathcal{C} = 0$. Таким образом, так как соотношение Дебая — Хюккеля справедливо для электролитов 2 : 2 только когда $\mathring{a} \gtrsim 10$ Å, то уравнение Дэвиса не соответ-

ствует какой-либо физической реальности. Поэтому Гуггенгейм [43] предположил, что коэффициенты активности электролитов 2 : 2 при 25° лучше выражаются уравнением (2-8) с $\mathscr{B}\mathring{a}=1$ и $\mathscr{C}=4$, что соответствует ассоциации при $\mathring{a}$, равном примерно 9 Å.

Термодинамические константы устойчивости иногда рассчитывают из измерений, полученных только в одной ионной среде, например из одной стехиометрической константы или из активности формы в каком-либо одном растворе, или иногда из измерений серии растворов с разной ионной силой. Значение $^{T}K_n$, полученное по уравнению (2-8), конечно, зависит от выбранных значений $\mathring{a}$ и $\mathscr{C}$. Так, термодинамическая константа устойчивости $^{T}K_1$ незаряженного комплекса, образованного двухвалентными ионами, может изменяться до 20% для значений $\mathring{a}$, лежащих между 10 и 14 Å [19, 43, 95]. Поэтому максимальное расстояние сближения ионов в комплексе должно быть определено точно. Неопределенность в $\mathring{a}$ и $\mathscr{C}$ менее важна для сильных комплексов при условии, что измерения выполняются в разбавленном растворе в отсутствие фонового электролита. Конечно, следует использовать одни и те же значения $\mathring{a}$ и $\mathscr{C}$, если уравнение (2-8) применяется в вычислениях несколько раз, например в вычислении концентрационных переменных из измерений активности или проводимости (см. гл. 15, разд. 1, А) и в расчетах термодинамических констант устойчивости на основе тех же концентрационных переменных.

Термодинамическая константа устойчивости $^{T}K_1$ незаряженного комплекса BA может быть рассчитана из экспериментального значения коэффициента активности при одном значении ионной силы по методу Дэвиса [30]. «Наблюдаемый», или «стехиометрический», средний коэффициент активности $\gamma_{\text{набл}}$ формы BA, рассчитанный в предположении полной диссоциации, можно выразить как отношение

$$\gamma_{\text{набл}}=\frac{\{B\}}{B}. \tag{2-9}$$

Если средний коэффициент активности

$$\gamma_{\pm}=\frac{\{B\}}{b} \tag{2-10}$$

свободных ионов можно получить из уравнения (2-8), то рассчитывают отношение

$$\alpha_0=\frac{b}{B}=\frac{\gamma_{\text{набл}}}{\gamma_{\pm}}. \tag{2-11}$$

Тогда термодинамическую константу устойчивости можно получить из выражения

$$^TK_1 = \frac{1-\alpha_0}{B\alpha_0^2\gamma_\pm^2} \qquad (2\text{-}12)$$

при условии, что $B=A$ и что $\gamma_{BA}=1$. Эта процедура полностью аналогична методам, описанным выше, и имеет те же недостатки, а именно, полученное значение $^TK_1$ зависит от значений $\mathring{a}$ и $\mathcal{C}$, использованных для расчета $\gamma_\pm$. Нецелесообразно рассчитывать термодинамические константы из измерений при одном значении ионной силы; к результатам, полученным этим путем, даже для простейших систем следует относиться с осторожностью.

Методы, описанные выше, можно использовать также для анализа данных, полученных для одного комплекса BA при нескольких значениях ионной силы. Пара значений $\mathring{a}$ и $\mathcal{C}$, которые, будучи подставлены в уравнение (2-8), дают постоянное значение $^TK_1$ во всей концентрационной области, можно иногда найти методом подбора [3, 4]. Однако равноценно подходящими могут быть другие значения $\mathring{a}$ *и* $\mathcal{C}$. Если экстраполяции проведены за пределы узкой области концентрации или если нет измерений при очень низких значениях ионной силы, то полученные значения $^TK_1$ зависят от выбранных значений $\mathring{a}$ и $\mathcal{C}$ [19, 32, 47, 48, 92, 95, 99]. Например, данные по электропроводности раствора сульфата магния при концентрациях от $8\cdot10^{-6}$ до $8\cdot10^{-5}$ *M* и температуре 25°, использованные в уравнении (2-8), приводят к значению $\lg {}^TK_1=2{,}21$ для $\mathring{a}=10$ Å и $\mathcal{C}=0$ и к значению $\lg {}^TK_1=2{,}28$ для $\mathring{a}=14$ Å и $\mathcal{C}=0$ [95].

Чаще всего термодинамические константы устойчивости получают экстраполяцией стехиометрических констант, определенных при нескольких значениях ионной силы, к бесконечному разведению. Для получения требуемого значения $\lg {}^TK_1$ зависимость $\lg K_n$ от $\mu$ [58] или $\mu^{1/2}$ [22, 31, 40, 111] иногда экстраполируется на глаз (см. рис. 4). Этот способ дает надежные значения термодинамических констант равновесия таких реакций, как

$$A + H^+ \rightleftarrows HA^+$$

или

$$B^{z+} + nA \rightleftarrows BA_n^{z+},$$

где одна из реагирующих форм незаряжена, а другая имеет такой же заряд, как и образовавшееся соединение [6]. Однако функции $\lg K_n(\mu)$ и $\lg K_n(\mu^{1/2})$ могут заметно изгибаться для других типов реакций, и обычно более целесообразно использо-

вать расширенную форму уравнения Дебая — Хюккеля. Из уравнения (2-8) следует, что

$$\lg {}^{T}K_n = \lg K_n - \frac{\mathcal{A}\mu^{1/2}\sum z^2}{1 + \mathcal{B}\overset{\circ}{a}\mu^{1/2}} - \mu \sum \mathcal{C} - f(\mu), \qquad (2\text{-}13)$$

где

$$\sum z^2 = z^2_{BA_n} - z^2_{BA_{n-1}} - z^2_{A},$$

$$\sum \mathcal{C} = \mathcal{C}_{BA_n} - \mathcal{C}_{BA_{n-1}} - \mathcal{C}_{A}.$$

Член $\mathcal{C}$ по-прежнему зависит от типа заряда и коэффициентов взаимодействия форм [45], а функция $f$ содержит члены более высокой степени $\mu$.

Параметры ${}^{T}K_n$, $\overset{\circ}{a}$, $\sum \mathcal{C}$ и коэффициенты при более высоких степенях $\mu$, в принципе, можно получить из функции $K_n(\mu)$,

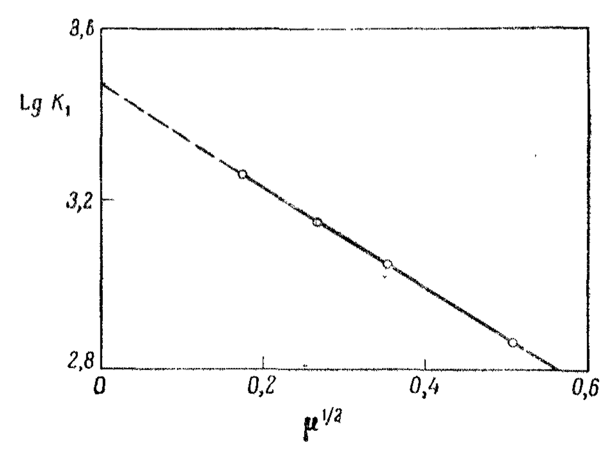



Рис. 4. Зависимость $\lg K_1$ от $\mu^{1/2}$ для системы фталата меди (II) [40].

используя какой-нибудь стандартный метод решения таких систем уравнения. Например, Рабинович и Штокмайер [97], Мильбурн и Восбург [77], Несепен и сотрудники [79—86] использовали метод наименьших квадратов для решения уравнения (2-13) с $f=0$. Для некоторых систем измерениям в средах более высокой ионной силы лучше соответствует уравнение (2-13), включающее члены более высоких степеней, например $f \propto \mu^{3/2}$ [28] или $f \propto \mu^2$ [78].

Значение ${}^{T}K_n$ часто получают графически. Если функцией $f$ можно пренебречь, то величина

$$\mathscr{V} = \lg K_n - \frac{\mathscr{A}\mu^{1/2}\sum z^2}{1+\mathscr{B}\mathring{a}\mu^{1/2}} - \mu\sum \mathscr{C} \qquad (2\text{-}14)$$

может быть рассчитана как функция $\mu$ для ряда разумных значений $\mathring{a}$ и $\Sigma\mathscr{C}$, которые определяются способом, описанным Хеймером и Акри [49]. Если выбраны приемлемые значения $a$ и $\Sigma\mathscr{C}$,

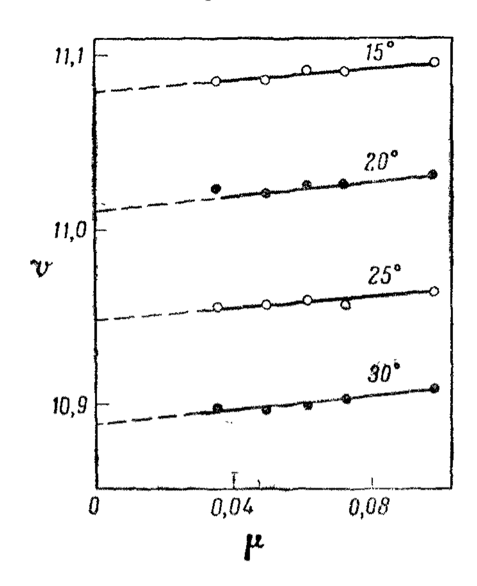



Рис. 5. Определение $\lg {}^{T}K_1^{\text{H}}$ этилендиаминтетрауксусной кислоты экстраполяцией функции $\mathscr{V}(\mu)$ [уравнение (2-14)] к бесконечному разбавлению [23].

то функция $\mathscr{V}(\mu)_{\mathring{a},\,\Sigma\mathscr{C}}$ является горизонтальной линией, которая отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий величине $\lg {}^{T}K_1$ [уравнение (2-14)]. С другой стороны, если никакая комбинация $\mathring{a}$ и $\Sigma\mathscr{C}$ не дает постоянного значения $\mathscr{V}$, то участок $\mathscr{V}(\mu)_{\mathring{a},\,\Sigma\mathscr{C}}$ или $\mathscr{V}(\mu^{1/2})_{\mathring{a},\,\Sigma\mathscr{C}}$, который наиболее похож на горизонтальную прямую, можно экстраполировать к $\mu=0$ для нахождения $\lg {}^{T}K_n$. Последняя операция — чисто эмпирическая, она устраняет неточности, вызванные экстраполяцией сильно искривленных функций, таких, как $\lg K_n = f(\mu)$, $f(\mu^{1/2})$. Уравнение (2-14) и аналогичные функции использовали Мартелл и его сотрудники [23, 24, 89], а также другие исследователи [21, 101],

чтобы найти термодинамические константы (см. рис. 5). Для многих изученных систем оказалось возможным выбрать значения $\mathring{a}$ и $\Sigma\mathscr{C}$ так, что получались прямые линии с наклоном, примерно равным нулю.

Другая запись уравнения (2-13) имеет вид

$$\mathscr{W} = \lg K_n - \frac{\mathscr{A}\mu^{1/2}\sum z^2}{1+\mathscr{B}\mathring{a}\mu^{1/2}} = \lg {}^T K_n + \mu \sum \mathscr{C}. \qquad (2\text{-}15)$$

Значение $\mathring{a}$ можно подобрать так, чтобы $\mathscr{W}^\circ$ была линейной функцией $\mu$. Тогда значения $\lg {}^T K_n$ и $\Sigma\mathscr{C}$ получают соответственно из пересечения с осью и из наклона зависимости $\mathscr{W}^\circ(\mu)_{\mathring{a}}$ [20, 44, 110]. Нейбергер [87] предположил, что $\mathscr{B}\mathring{a}=1$ (см. стр. 47), и получил значения ${}^T K_n$ для различных аминокислот из пересечения с осью ординат кривой $\mathscr{W}^\circ(\mu)_{\Sigma\mathscr{C}}$, рассчитанной для тех значений $\Sigma\mathscr{C}$, которые дают кривую такой же формы, как и экспериментальная функция $\lg K_n(\mu)$.

Для систем, в которых $\Sigma\mathscr{C}=0$ и $f=0$, уравнение (2-13) переходит в соотношение Дебая — Хюккеля. Для нахождения неизвестных параметров ${}^T K_n$ и $\mathring{a}$ можно использовать ряд методов. Значение $\mathring{a}$ можно выбрать так, что зависимость $\mathscr{A}\mu^{1/2}\sum z^2/(1+\mathscr{B}\mathring{a}\mu^{1/2})$ от $\mu^{1/2}$ имеет такую же форму, как и экспериментальная функция $\lg K_n(\mu^{1/2})$; тогда значение ${}^T K_n$ определяется как отрезок, отсекаемый на оси $\lg K_n$ [52]. И, наоборот, $\lg K_n$ можно представить графически в виде зависимости от величины $\mathscr{A}\mu^{1/2}\sum z^2/(1+\mathscr{B}\mathring{a}\mu^{1/2})$, рассчитанной для ряда значений $\mathring{a}$. Значение $\lg {}^T K_n$ находят по пересечению оси ординат с этой функцией, которая представляет собой прямую линию с наклоном, равным единице [67, 88].

Бейтс и Шварценбах [6] получили надежные значения ${}^T K_1^{\mathrm{H}}$ для незаряженной кислоты НА с помощью комбинирования потенциометрических измерений $\{\mathrm{H}\}\gamma_{\mathrm{Cl}}$ [определенных посредством ячейки Харнеда, уравнение (7-9)] со спектрофотометрическими измерениями отношения [A]/[HA]. Значения

$$\lg\{\mathrm{H}\}\gamma_{\mathrm{Cl}^-} + \lg\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{HA}]} = -\lg {}^T K_1^{\mathrm{H}} + \lg\frac{(\gamma_{\mathrm{Cl}^-}\times\gamma_{\mathrm{HA}})}{\gamma_{\mathrm{A}^-}} \qquad (2\text{-}16)$$

наносились на график в зависимости от ионной силы. Так как последний член в уравнении (2-16) изменяется незначительно с изменением $\mu$, то функция изображалась почти горизонтальной линией, которую легко можно было экстраполировать для нахождения $\lg {}^T K_1^{\mathrm{H}}$.

Экстраполяцию можно использовать также для получения термодинамической константы устойчивости бинарного электролита ВА, для которого известны значения $\alpha_0$ и стехиометрического среднего коэффициента активности при нескольких общих концентрациях В. Можно рассчитать отношения

$$\frac{{}^{T}K_1}{\gamma_{BA}} = \frac{1-\alpha_0}{B\gamma^2_{\text{набл}}} \qquad (2\text{-}17)$$

и найти значение ${}^{T}K_1$ из пересечения зависимости ${}^{T}K_1/\gamma_{BA}$ или $\lg {}^{T}K_1/\gamma_{BA}$ от $B$ с осью ординат [53]. С другой стороны, можно рассмотреть зависимость $\lg {}^{T}K_1/\gamma_{BA}$ от величин $[\mathfrak{r}+(1-\mathfrak{r})\alpha_0]B$, рассчитанных для соответствующих значений параметра $\mathfrak{r}$, подобранных так, чтобы получить прямую линию [76]. Значение ${}^{T}K_1$ также определяется из пересечения с осью ординат. Наклон линии и значение $\mathfrak{r}$ определяются коэффициентами высаливания различных форм. Эти методы применялись главным образом к сильным кислотам, для которых значения $\alpha_0$ получали с помощью рамановских спектров или ядерного магнитного резонанса (см. разд. 3 и 4 гл. 13) и для которых значения $\gamma_{\text{набл}}$ имелись в литературе.

Величины ${}^{T}K_n$, полученные экстраполяцией к бесконечному разбавлению, более надежны, чем рассчитанные из измерений при одном значении ионной силы, поскольку они меньше зависят от выбора параметров в уравнениях для коэффициентов активности. Однако до тех пор, пока не проведены измерения в сильно разбавленных растворах, метод экстраполяции не может дать термодинамических констант, которые бы полностью не зависели от предположительных значений коэффициентов активности [94]. Поэтому, пока в руках исследователя не будет более полной информации о коэффициентах активности как простых, так и смешанных электролитов, к значениям термодинамических констант устойчивости следует относиться с осторожностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alin B., Evers L., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **6**, 759 (1952).
2. Althin B., Wåhlin E., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., 3, 321 (1949).
3. Bale W. D., Davies E. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **52**, 816 (1956).
4. Bale W. D., Davies E. W., Morgans D. B., Monk C. B., Discussions Faraday Soc., № 24, 94 (1957).
5. Bateman L. C., Church M. G., Hughes E. D., Ingold C. K., Taher N. A., J. Chem. Soc., **1940**, 979.
6. Bates R. G., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **37**, **1069** (1954).

7. Bell R. P., George J. H. B., Trans Faraday Soc., **49**, 619 (1953).
8. Berglund U., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **2**, 116 (1948).
9. Biedermann G., Proc. Intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam, 1955, p. 189.
10. Biedermann G., Arkiv Kemi, **9**, 277 (1956).
11. Biedermann G., Sillén L. G., Arkiv Kemi, **5**, 425 (1953).
12. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd., **11**, № 5 (1931).
13. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
14. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd., **22**, № 18 (1946).
15. Bjerrum N., dissertation, Copenhagen, 1908.
16. Bjerrum N., Kgl Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd., **7**, № 9 (1926).
17. Brønsted J. N., J. Am. Chem. Soc., **44**, 877 (1922); **45**, 2898 (1923).
18. Brønsted J. N., Trans. Faraday Soc., **23**, 416 (1927).
19. Brown P. G. M., Prue J. E., Proc. Roy. Soc. (London), A232, 320 (1955).
20. Burns E. A., Chang F. D., J. Phys. Chem., **63**, 1314 (1959).
21. Burns E. A., Whiteker R. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 866 (1957).
22. Carini F. F., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5745 (1952).
23. Carini F. F., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4810 (1953).
24. Carini F. F., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2153 (1954).
25. Caton J. A., Prue J. E., J. Chem. Soc., **1956**, 671.
26. Chaberek S., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5052 (1952).
27. Cohen S. R., Plane R. A., J. Phys. Chem., **61**, 1096 (1957).
28. Datta S. P., Grzybowski A. K., Trans. Faraday Soc., **54**, 1179, 1188 (1958).
29. Davies C. W., J. Chem. Soc., **1938**, 2093.
30. Davies C. W., Trans. Faraday Soc., **34**, 804 (1938).
31. Davies C. W., James J. C., Proc. Roy. Soc. (London), **A195**, 116 (1948).
32. Davies W. G., Otter R. J., Prue J. E., Discussions Faraday Soc., № 24, 103 (1957).
33. Davies W. G., Prue J. E., Trans. Faraday Soc., **51**, 1045 (1955).
34. Debye P., Hückel E., Physik. Z., **24**, 185 (1923).
35. Ellilä A., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A**, № 51 (1953).
36. Ellilä A., Acta Chem. Scand., **8**, 1257 (1954).
37. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
38. Gamlen G. A., Jordan D. O., J. Chem. Soc., **1953**, 1435.
39. Gelles E., Nancollas G. H., Trans. Faraday Soc., **52**, 98, 680 (1956).
40. Graddon D. P., J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 219 (1958).
41. Grossman H., Z. anorg. Chem., **43**, 356 (1905).
42. Guggenheim E. A., Phil. Mag., **19**, 588 (1935).
43. Guggenheim E. A., Discussions Faraday Soc., № 24, 53 (1957).
44. Guggenheim E. A., Schindler T. D., J. Phys. Chem., **38**, 543 (1934).
45. Guggenheim E. A., Turgeon J. C., Trans. Faraday Soc., **51**, 747 (1955).
46. Güntelberg E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **123**, 199 (1926).
47. Güntelberg E., Studier over Elektrolyt-Aktiviteter i Vandige Opløsninger, G. E. C. Gads Forlag, Copenhagen, 1938.
48. Hamer W. J., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959, p. 236.

49. Hamer W. J., Acree S. F., J. Res. NBS, **35**, 381 (1945).
50. Harned H. S., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1865 (1935).
51. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3d ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958.
52. Heidt L. J., Berestecki J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2049 (1955).
53. Hood G. C., Jones A. C., Reilly C. A., J. Phys. Chem., **63**, 101 (1959).
54. Hughes V. L., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1319 (1956).
55. Izatt R. M., Haas C. G., Block B. P., Fernelius W. C., J. Phys. Chem., **58**, 1133 (1954).
56. Keefer R. M., Reiber H. G., J. Am. Chem. Soc., **63**, 689 (1941).
57. Keefer R. M., Reiber H. G., Bisson C. S., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2951 (1940).
58. Kety S. S., J. Biol. Chem., **142**, 181 (1942).
59. Kielland J., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1675 (1937).
60. Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 584 (1953).
61. Kilpatrick M., Eanes R. D., J. Am. Chem. Soc., **75**, 587 (1953).
62. Kilpatrick M., Eanes R. D., Morse J. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 588 (1953).
63. Kilpi S., Mikkola K. S., Valanki M. K., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A**, № 52 (1953).
64. King E. L., Reas W. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1804 (1951).
65. King W. R., Garner C. S., J. Phys. Chem., **58**, 29 (1954).
66. Kirkwood J. G., in Cohn E. J., Edsall J. T., Eds., Proteins, Amino-acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943.
67. Kraus K. A., Nelson F., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3901 (1950).
68. Larsson E., Adell B., Z. anorg. u. allgem. Chem., **196**, 354 (1931).
69. Leden I., Potentiometrisk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1943.
70. Leden I., Acta Chem. Scand., **3**, 1318 (1949).
71. Lewis G. N., Randall M., J. Am. Chem. Soc., **43**, 1140 (1921).
72. Mannerskantz C., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **8**, 1466 (1954).
73. Manov G. G., Bates R. G., Hamer W. J., Acree S. F., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1765 (1943).
74. McKay H. A. C., The Kinetics and Mechanism of Inorganic Reactions in Solution, Chem. Soc. London Spec. Publ., № 1, 72 (1954).
75. McKay H. A. C., Proc. Intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam, 1955, p. 188.
76. McKay H. A. C., Trans. Faraday Soc., **52**, 1568 (1956).
77. Milburn R. M., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1352 (1955).
78. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **1**, 204 (1947).
79. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **3**, 179 (1949).
80. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **4**, 140 (1950).
81. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **4**, 816 (1950).
82. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **5**, 1293 (1951).
83. Näsänen R., Acta Chem. Scand., **11**, 1308 (1957).
84. Näsänen R., Ekman A., Acta Chem. Scand., **6**, 1384 (1952).
85. Näsänen R., Ekman A., Acta Chem. Scand., **7**, 1261 (1953).
86. Näsänen R., Lumme P., Mukula A. L., Acta Chem. Scand., **5**, 1199 (1951).
87. Neuberger A., Proc. Roy. Soc. (London), **A158**, 68 (1937).
88. Newton T. W., Arcand G. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2449 (1953).

89. Ockerbloom N. E., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 267 (1956).
90. Olin Å., Acta Chem. Scand., **11**, 1445 (1957).
91. Olson A. R., Simonson T. R., J. Chem. Phys., **17**, 1322 (1949).
92. Panckhurst M. H., Woolmington K. G., Proc. Roy. Soc. (London), **A244**, 124 (1958).
93. Pedersen K. J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat-fys. Medd., **22**, № 10 (1945).
94. Prue J. E., Ann. Repts. Chem. Soc. London, **55**, 7 (1958).
95. Prue J. E., Otter R. J., Discussions Faraday Soc., № 24, **123** (1957).
96. Rabideau S. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3675 (1957).
97. Rabinowitch E., Stockmayer W. H., J. Am. Chem. Soc., **64**, 335 (1942).
98. Reas W. H., неопубликованная работа (см. работу [106]).
99. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
100. Россотти Ф., в книге «Современная химия координационных соединений» под ред. Льюиса Дж. и Уилкинса Р., ИЛ, М., 1963.
101. Schufle J. A., D'Agostino C., J. Phys. Chem., **60**, 1623 (1956).
102. Sillén L. G., Rec. trav. chim., **75**, 705 (1956).
103. Sillén L. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 176 (1958).
104. Sonesson A., Acta Chem. Scand., **12**, 165 (1958).
105. Speakman J. C., J. Chem. Soc., **1943**, 270.
106. Sullivan J. C., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 5931 (1954).
107. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr. **66**, 50 (1954).
108. Sykes K. W., J. Chem. Soc., **1959**, 2473.
109. Tong J. Y., King E. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6180 (1953).
110. Vanderzee C. E., Dawson H. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5659 (1953).
111. Zebroski E. L., thesis, University of California, 1947,

ГЛАВА 3

# ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

Константы устойчивости могут быть определены с помощью кинетических или равновесных методов при использовании переменных величин, обсуждаемых ниже. Предполагается, что образуются только простые моноядерные комплексы $BA_n$. Детальное обсуждение различных экспериментальных методов, а также способов определения констант устойчивости смешанных и полиядерных комплексов будет дано в следующих главах. Предполагается, что коэффициенты активности всех форм можно сохранять постоянными с помощью подходящей ионной среды (см. гл. 2), так что при этом закон действующих масс становится применим в концентрационном выражении.

## 1. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД

В тех немногих случаях, когда скорости образования и диссоциации комплекса настолько малы, что их нельзя измерить экспериментально, константу устойчивости можно найти из соотношения Гульдберга и Вааге [17]:

$$\text{Константа равновесия} = \frac{\text{Константа скорости прямой реакции}}{\text{Константа скорости обратной реакции}} = \frac{k}{k'}$$

при условии, что можно приготовить раствор, содержащий только одну форму, и что существует только одна ступень, определяющая скорость. Таким образом, отношение констант скорости прямой и обратной реакции

$$B + nA \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} BA_n$$

дает полную константу устойчивости $\beta_n$, а аналогичное отношение для реакции

$$BA_{n-1} + A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} BA_n$$

дает ступенчатую константу устойчивости $K_n$.

Скорость образования комплекса связана с электронной структурой центральной группы, и поэтому реакции с измеримо медленными скоростями — это преимущественно реакции образования комплексов некоторых ионов переходных металлов (см. гл. 6, разд. 1). Хотя кинетический подход, в принципе, можно использовать для изучения этих систем, часто удобнее применять равновесные методы. Более подробно это обсуждается в гл. 6. Использование кинетических методов для определения свободных концентраций одной или нескольких форм рассматривается в разд. 1 гл. 14.

## 2. РАВНОВЕСНЫЙ МЕТОД

Многие комплексные системы быстро достигают равновесия при обычной температуре, и их можно изучать равновесными методами. Эти методы включают определение концентрационных переменных, коллигативных свойств и других физических свойств, таких, как спектры поглощения или электропроводность, которые зависят от факторов интенсивности различных присутствующих в растворе форм.

### А. Концентрационные переменные

*Общие концентрации.* Общие (аналитические) концентрации $A$ и $B$ лиганда и центральной группы для системы моноядерных комплексов даются соответственно следующими выражениями:

$$A = [A] + [BA] + 2[BA_2] + \ldots + N[BA_N] = a + b\sum_{1}^{N} n\beta_n a^n, \quad (3\text{-}1)$$

$$B = [B] + [BA] + [BA_2] + \ldots + [BA_N] = b\sum_{0}^{N} \beta_n a^n, \quad (3\text{-}2)$$

где $a$ и $b$ — концентрации свободного лиганда и центральной группы соответственно. В гомогенной системе значения $A$ и $B$ обычно известны из аналитического состава исходных растворов. Однако в двухфазных системах, таких, как в случае измерений растворимости, распределения или ионообменных измерений, значения $A$ и $B$ в водной фазе должны быть определены экспериментально после установления равновесия. Методы анализа приведены в разд. 3 гл. 3.

*Свободные концентрации.* Если система инертна или если этого можно достичь понижением температуры или добавлением ингибирующих реагентов, то равновесные концентрации нескольких или всех присутствующих в растворе форм можно

определить аналитически (см. гл. 6, разд. 2). В более лабильных системах концентрации свободных ионов металла часто можно определить или потенциометрически (гл. 7, разд. 1, А), или полярографически (гл. 8, разд. 2 и 3), а концентрации свободных водородных ионов и некоторых анионов — потенциометрически (гл. 7, разд. 1, Б и 1, В). В некоторых случаях измерение физического свойства раствора (например, оптического поглощения) непосредственно приводит к равновесной концентрации одной из присутствующих форм. Соответствующий фактор интенсивности (в данном случае коэффициент экстинкции) должен быть известен, а факторы интенсивности всех других форм, присутствующих в растворе, должны быть пренебрежимо малыми при условиях эксперимента. Значения $a$ и $b$ можно найти с помощью метода конкурирующих реакций (см. гл. 4).

Если соответствующие значения $a$ и $b$ определены, то константы устойчивости можно рассчитать непосредственно из уравнений (3-1) или (3-2) при условии, что $A$ и $B$ известны. Обычно бывает известна только одна из переменных $a$ или $b$ в виде функции от $A$ и $B$, тогда данные можно обработать методами, в которых используются вторичные концентрационные переменные $\bar{n}$ и $\alpha_c$.

*Вторичные концентрационные переменные* $\alpha_c$ *и* $\bar{n}$. Если определены значения $B$ и $[BA_c]$ ($[BA_c]=b$ при $c=0$), то можно рассчитать долю $\alpha_c$ общей концентрации B в форме $BA_c$. Таким образом, для простых моноядерных систем [5]

$$\alpha_c = \frac{[BA_c]}{B} = \frac{[BA_c]}{[B]+[BA]+[BA_2]+\ldots} = \frac{\beta_c a^c}{\sum_0^N \beta_n a^n}. \qquad (3\text{-}3)$$

Число лигандов, связанных с центральной группой, определяется выражениями

$$\bar{n} = \frac{A-a}{B} \qquad (3\text{-}4)$$

и

$$\bar{n} = \frac{[BA]+2[BA_2]+\ldots}{[B]+[BA]+[BA_2]+\ldots} = \frac{\sum_1^N n\beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n}. \qquad (3\text{-}5)$$

Переменные $\alpha_c$ и $\bar{n}$ впервые были введены Нильсом Бьеррумом [7] в 1915 г. и называются соответственно «степенью образования комплекса $BA_c$» [5] и «степенью образования системы»,

или «лигандным числом». Зависимость $\bar{n}$ от $\lg a$ называют «кривой образования» [5].

Уравнения (3-3) и (3-5) показывают, что $\alpha_c$ и $\bar{n}$ являются только функциями $a$ при условии, что система моноядерна. Но если образуются полиядерные комплексы (за исключением гомоядерных форм $B_QA_p$, см. гл. 17), то эти величины зависят также от общей концентрации B. Аналогично, если в растворе присутствуют смешанные комплексы $BA_n\mathfrak{A}_n$, то $\alpha_c$ и $\bar{n}$ являются функциями концентраций обоих типов лиганда A и $\mathfrak{A}$. Поэтому, прежде чем предпринимать расчет констант устойчивости для простой моноядерной системы, следует проверить, являются ли экспериментальные значения $\alpha_c$ и $\bar{n}$ функциями только $a$. Если это условие выполнено, то $N$ значений $\bar{n}$, $a$ или $\alpha_c$, $a$ должны, в принципе, быть достаточными для определения $N$ значений $\beta_n$. Методы расчета обсуждаются в гл. 5.

Если две из переменных $\alpha_c$, $\bar{n}$ и $a$ определены, то третью, в принципе, можно рассчитать, хотя это и не всегда необходимо для расчета констант устойчивости. Из уравнений (3-3) и (3-5) находим

$$\frac{d\lg\alpha_c}{d\lg a}=c-\bar{n}, \tag{3-6}$$

и значение $n$ можно получить [5] из наклона функции $\lg\alpha_c(\lg a)$. Однако результаты не могут быть очень точными вследствие трудности графического дифференцирования. Интегрирование уравнения (3-6) дает

$$\lg\alpha_c=\int(c-\bar{n})\,d\lg a+\text{const},$$

и значение $\alpha_c$ можно рассчитать из данных $\bar{n}$, $a$ при условии, что постоянная интегрирования определяется для раствора с известным $\alpha_c$. В частном случае $c=0$

$$\lg\frac{B}{b}=\int\limits_0^a\bar{n}\,d\lg a, \tag{3-7}$$

и, так как $B$ известно, значение $b$ можно получить интегрированием кривой образования $\bar{n}(\lg a)$ [13]. Концентрацию $a$ свободного лиганда можно рассчитать из $\bar{n}$ и $\alpha_c$ [28], используя аналогичное соотношение

$$\lg a=\int\frac{1}{c-\bar{n}}\,d\lg\alpha_c+\text{const}. \tag{3-8}$$

Распределение группы B между различными моноядерными комплексами как функция концентрации свободного лиганда

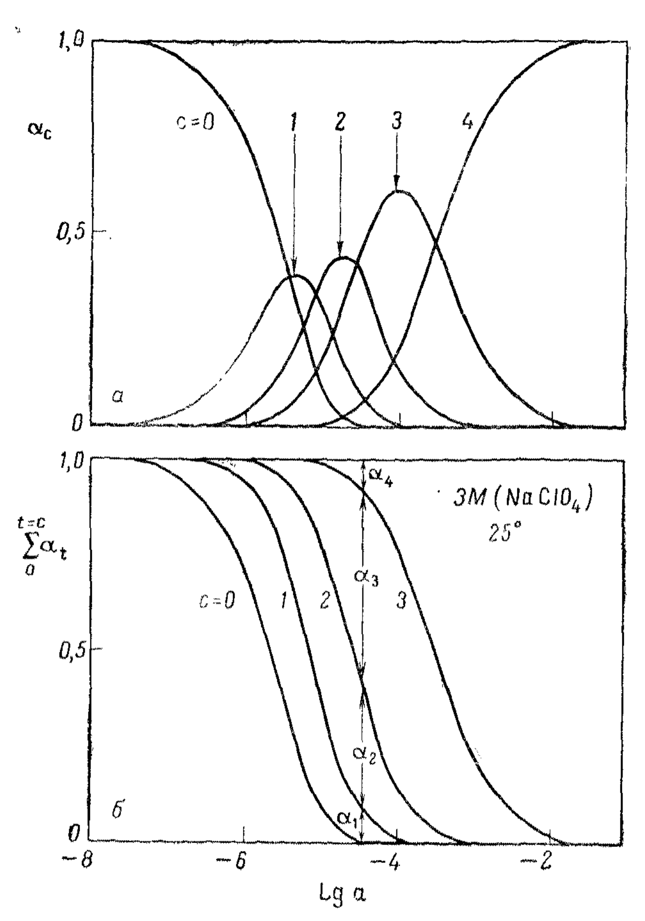



Рис. 6. Распределение иона кадмия(II) в системе $Cd^{2+}$—$CN^-$ [29, 34].

$a$ — $\alpha_c$ как функция $\lg a$; $б$ — $\sum_{0}^{t=c} \alpha_t$ как функция $\lg a$ [33а].

может быть представлено кривыми $\alpha_c(\lg a)$ для значений $0 \leqslant c \leqslant N$ (рис. 6, $a$) или $\sum_{0}^{t=c} \alpha_t(\lg a)$ для значений $0 \leqslant c \leqslant N-1$ (рис. 6, $б$); в последнем случае $\alpha_N$ можно найти следующим образом:

$$\alpha_N = 1 - \sum_{0}^{t=N-1} \alpha_t.$$

*Определение* $\bar{n}$. Для определения $\bar{n}$ используют четыре основных метода (другие методы связаны с конкурирующими реакциями и обсуждаются в гл. 4):

1. Значения $\bar{n}$ в принципе можно рассчитать непосредственно из уравнения (3-4) при условии, что величины $A$ и $B$ известны и что $a$ можно измерить. Если образуются очень прочные комплексы, то $A \gg a$ в концентрационной области $A < NB$, а значение $\bar{n}$ можно получить из приближенного соотношения [29]

$$\bar{n} \simeq \frac{A}{B}, \tag{3-9}$$

не пользуясь значением $a$.

Однако если образуются очень слабые комплексы или если B присутствует в следовых концентрациях, то член $(A - a)$ в уравнении (3-4) примерно равен нулю, и этот метод нельзя использовать.

2. Из уравнения (3-4) получаем

$$A = \bar{n}B + a. \tag{3-10}$$

Таким образом, для ряда «соответственных» растворов [6], имеющих одинаковые (неизвестные) значения $\bar{n}$ и $a$, но содержащих различные общие концентрации A и B, зависимость $A$ от $B$ должна изображаться прямой линией с наклоном $\bar{n}$ и отсекающей на оси ординат отрезок $a$ (см. рис. 68) [14]. С другой стороны, пару уравнений (3-4) и (3-5) можно решить алгебраически относительно $\bar{n}$ и $a$ [6]. «Соответствие» между двумя или более растворами можно установить, используя какое-либо свойство, которое является функцией только $a$, при условии, что применяются макроконцентрации B. В частности, удобно измерять э. д. с. (гл. 7) и оптическую плотность (гл. 13, разд. 1); в последнем случае не требуется знания коэффициентов экстинкции. Однако метод соответственных растворов можно применять только для систем, в которых разность $(A - a)$ заметно отличается как от $A$, так и от нуля.

3. Из уравнения (3-6) следует

$$\frac{d \lg X_c}{d \lg a} = c - \bar{n}, \tag{3-11}$$

где $X_c$ — свойство, пропорциональное $\alpha_c$. Чаще всего используется $X_0 = 10^E$, где $E$ — потенциал ячейки, обратимой относительно ионов металла [2, 13] (гл. 7), или $X_{c\,(>0)} = q_B$, где $q_B$ — коэффициент распределения B между двумя несмешивающимися растворителями [8] (гл. 10, разд. 1). Уравнение (3-11) можно использовать даже в случаях, когда $(A - a) \sim 0$, и поэтому оно особенно полезно при изучении систем, содержа-

щих следовые концентрации B. Однако полученные значения $\bar{n}$ могут быть недостаточно точны вследствие трудности графического дифференцирования.

4. Коллигативные свойства раствора (гл. 12) дают сумму $S$ концентраций всех присутствующих форм. Таким образом,

$$S = \sum_{0}^{N} [BA_n] + a = B + a \tag{3-12}$$

и отсюда [36]

$$\bar{n} = \frac{A + B - S}{B}. \tag{3-13}$$

*Расчет концентрации свободного лиганда.* В случаях, когда нельзя измерить концентрацию $a$ свободного лиганда, часто можно использовать приближение $a \sim A$ и найти значение $a$ методом последовательных приближений.

Таким образом, если определено $X_c$ или $\alpha_c$ как функция $A$, то приближенные значения $\bar{n}$ можно получить графически, используя соотношение

$$\frac{d \lg X_c}{d \lg A} \sim c - \bar{n}. \tag{3-14}$$

Затем эти значения $\bar{n}$ подставляют в уравнение (3-4), чтобы определить приближенные значения $a$, и более точные значения $\bar{n}$ находят из зависимости $\lg X_c$ от $\lg a$. Пары значений $\bar{n}$, $a$ уточняют методом последовательных приближений до тех пор, пока не достигнут сходимости.

С другой стороны, можно получить предварительные значения констант устойчивости $\beta_n$ из данных $\alpha_c$, $A$ заменой $a$ на $A$ в уравнении (3-3) и используя один из расчетных методов, обсуждаемых в гл. 5. Затем эти значения $\beta_n$ и $A$ подставляют в уравнение (3-5), чтобы получить значения $\bar{n}$, которые в свою очередь используются для расчета значения $a$ из уравнения (3-4). Значения $\beta_n$, $\bar{n}$ и $a$ уточняются затем методом последовательных приближений с использованием уравнений (3-3), (3-4) и (3-5).

Концентрация $a$ свободного лиганда может быть вполне удовлетворительно определена из данных $\alpha_c$, $A$ комбинацией двух этих методов; таким образом, приближенное значение $a$ получают из уравнений (3-14) и (3-4) и комбинируют с экспериментальными значениями $\alpha_c$, чтобы найти предварительные значения констант устойчивости, которые затем уточняют описанным выше способом.

Леден показал, что если измеряют $b$ (например, потенциометрически), то расчет концентрации свободного лиганда мо-

жет быть упрощен при использовании понятия о среднем числе лигандов на комплекс [28, 30, 39]:

$$\bar{\nu} = \frac{A - a}{B - b}, \qquad (3\text{-}15)$$

$$\bar{\nu} = \frac{\sum_{1}^{N} n\beta_n a^n}{\sum_{1}^{N} \beta_n a^n}. \qquad (3\text{-}16)$$

Предварительные значения $\bar{n}$ получают, например, посредством уравнения (3-14), а величину $\bar{\nu}$ оценивают на основании следующих соотношений [30]:

$\bar{\nu} \sim 1$ в области $0 < \bar{n} < 1{,}5$,

$\bar{\nu} \sim \bar{n}$ в области $1{,}5 < \bar{n} \leqslant N$.

Приближение значения концентраций свободного лиганда можно вычислить из уравнений (3-15), используя эти значения $\bar{\nu}$ и экспериментальные величины $B$, $b$ и $A$.

Если $A \gg B$, то полученное значение $a$ будет мало зависеть от ошибки в $\bar{\nu}$, но если необходимо, то концентрации свободного лиганда и константы устойчивости можно уточнить методом последовательных приближений. Чтобы показать отсутствие полиядерных форм, необходимо использовать несколько более высоких общих концентраций B, для которых условие $A \gg B$ не выполняется. Концентрация свободного лиганда в таком растворе может быть найдена графическим решением уравнений (3-15) и (3-16) при условии, что система моноядерна [30]. Строят зависимость $a$ от $\bar{\nu}$, используя уравнение (3-16) и значения $\beta_n$, найденные для растворов, в которых $A \gg B$. Для каждой точки титрования ($b$, $B$, $A$) прямая линия с наклоном ($b - B$) проходит через точку, в которой $a = A$ на ординате кривой $a(\bar{\nu})$. Значение $a$ получают как ординату точки пересечения двух графических зависимостей. Для моноядерных систем функции $\alpha_0(a)$ одинаковы для двух значений $B$, но если в системе присутствуют полиядерные формы, то получают неточные значения $a$ и $\alpha_0$ зависит от $B$ так же, как и от кажущейся концентрации свободного лиганда.

Альтернативный метод для определения концентрации свободного лиганда в случаях, когда ее нельзя измерить непосредственно, предложил Фронеус [13]. Соотношение между $X$ и общей концентрацией A определяется экспериментально для ряда значений $B$. Затем кривые $X(A)_B$ рассекают прямыми

линиями, параллельными оси $X$, чтобы получить соотношение между $A$ и $B$ при соответствующих значениях $X$. В точке $B=0$ концентрация свободного лиганда равна общей концентрации лиганда. Экстраполируют функции $A(B)_X$ до пересечения с осью $A$, чтобы получить соответствующие пары значений $X_{B=0}$ и $a$. Хотя этот метод требует большого количества экспериментальных данных, он имеет то преимущество, что не требует последовательных приближений. Более того, если используются не слишком далекие экстраполяции, то функция $X(a)_{B=0}$, очевидно, не зависит от присутствия полиядерных комплексов в растворах, содержащих макроконцентрации B.

В частном случае, когда полиядерные комплексы отсутствуют и величина $X$ является функцией только концентрации свободного лиганда, горизонтальные разрезы графиков зависимостей $X(A)_B$ относятся к соответственным растворам; в этом случае функции $A(B)_X$ являются прямыми линиями с наклоном $\bar{n}$ (см. стр. 61 и разд. 1, В, гл. 13). Если общая концентрация центральной группы не сохраняется постоянной в серии измерений (например, вследствие разбавления при титровании), данные $A$, $(B)_X$, корректированные на изменение $B$, обычно можно получить, используя график с контрактирующей абсциссой [1].

В случае образования сильных комплексов $a$ заметно отличается от $A$, и отрезки, отсекаемые на оси графических зависимостей $A(B)_X$, слишком малы, чтобы получить точные значения концентрации свободного лиганда, за исключением случаев, когда $A > NB$. Более того, хотя константы устойчивости в принципе можно найти по данным $\alpha_c$, $A$ методом последовательных приближений, ряд значений $\bar{n}$, $a$ или $\beta_n$, $\bar{n}$, $a$ сходится очень медленно для комплексов высокой устойчивости. В таких случаях можно использовать следующий способ [2, 13].

Из уравнений (3-6) следует

$$\lg \frac{a_2}{a_1} = \int\limits_{F_0(a_1)}^{F_0(a_2)} \frac{1}{\bar{n}}\, d \lg F_0, \qquad (3\text{-}17)$$

где $F_0 = 1/\alpha_0$. Если пары значений $\alpha_0$, $\bar{n}$ можно определить экспериментально, то кривую $\bar{n}^{-1}(\lg F_0)$ можно интегрировать в пределах $F_0$, соответствующих известному значению $a_2$ и неизвестному значению $a_1$ концентрации свободного лиганда.

Фронеус [13] получил значение $\bar{n}$ из наклонов зависимостей $B(A)_X$ для соответственных растворов и определил свободную концентрацию $a_2$ как отрезок, отсекаемый на оси линией зависимости $B(A)_X$, для которой $\bar{n}=N$ и $A > NB$. Так как $F_0$ изме-

ряется потенциометрически (гл. 7, разд. 3), концентрация свободного лиганда $a_1$, соответствующая каждому экспериментальному значению $\bar{n}$, может быть найдена из уравнения (3-17).

Для систем, содержащих очень прочные комплексы, например $Cd(CN)_n^{(2-n)+}$, приближенные значения $\bar{n}$ можно получить из уравнения (3-9), которое справедливо в области $0<A<NB$. Леден [29] использовал следующий метод расчета $a_2$ в этой системе. Растворы были приготовлены с избытком лиганда так, что весь B находился в форме высшего комплекса $BA_N$. Тогда $\bar{n}=N$, $[BA_N]=B$ и $a=A-NB$. Измерив $b$, можно было рассчитать полную константу устойчивости $\beta_N=B/ba^N$ для ряда растворов. Беря средние значения $\beta_N$ и измеренные значения $b$, можно было также рассчитать значение $a$ для раствора, в котором полностью образуется комплекс $BA_N$, но при наличии пренебрежимо малого избытка лиганда (т. е. раствор, в котором $\bar{n}=A/B=N$). Вычислить затем по уравнению (3-17) концентрацию свободного лиганда во всех других растворах из экспериментальных значений $\bar{n}$ и $F_0$ не составляло труда. В случае необходимости можно было получить новые значения $\beta_N$ из данных для растворов, в которых $\bar{n}<N$. Затем вычисляли улучшенный набор значений $a$ и повторяли этот процесс до тех пор, пока не достигали сходимости.

Расчет концентрации свободного лиганда из данных $b$, $B$, $A$ с помощью более общих методов, которые применимы также для систем полиядерных комплексов, приводятся в разд. 1, А гл. 17.

## Б. Свойства, включающие факторы интенсивности

Некоторые свойства $X$ даются выражениями

$$X=\mathfrak{l}\left(\sum_{0}^{N} x_n [BA_n]+x_A a\right), \tag{3-18}$$

$$X=\mathfrak{l}\left\{\sum_{0}^{N} (x_n-nx_A)[BA_n]+x_A A\right\}, \tag{3-19}$$

где $x_n$ и $x_A$ — соответствующие факторы интенсивности форм $BA_n$ и A, $\mathfrak{l}$ — постоянная, которая может зависеть от аппаратуры. Так, если $X$ — оптическая плотность, то $x_n$ — коэффициент экстинции, $\mathfrak{l}$ — длина кюветы; а если $X$ — электропроводность, то $X_n$ — ионная подвижность и $\mathfrak{l}$ — величина, обратная постоянной ячейки.

Из уравнения (3-18) следует

$$\mathcal{E} = \frac{X - \mathfrak{l} x_A a}{B\mathfrak{l}} = \frac{\sum_0^N x_n \beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n}. \qquad (3\text{-}20)$$

Функцию $\mathcal{E}(a)$ можно рассчитать из $X(a)$, если известны значения $\mathfrak{l}$ и $B$, а $x_A$ определено в отсутствие В. Если $x_n$ и $x_A$ остаются постоянными при проведении эксперимента, уравнение (3-20) в принципе можно решить для параметров $x_n(0 \leqslant n \leqslant N)$ и $\beta_n(1 \leqslant n \leqslant N)$ при условии, что измерено $(2N+1)$ значений $\mathcal{E}(a)$. Однако этот метод бывает редко удовлетворительным. Ряд графических методов определения констант устойчивости для систем, в которых $N=1$ или $N=2$, обсуждается в разд. 1 гл. 13 наряду с методами определения $\alpha_c$ и $\bar{n}$ из измерений $X$ и $a$.

Данные $X$ и $a$ менее полезны в случаях, когда значения $x_n$ заметно колеблются при изменении состава среды в условиях эксперимента. Значения $x_n$ (например, ионная подвижность) должны быть тогда рассчитаны теоретически или методом последовательных приближений. При этих условиях метод применим только к очень простым системам и дает возможность получить часто лишь приближенные значения констант устойчивости (см. разд. 1 гл. 15).

Ряд методов, все еще широко используемых для определения состава и констант устойчивости комплексов, были впервые разработаны для случая образования только одного комплекса. Попытки распространения их на более сложные системы не были достаточно успешными, и в лучшем случае эти методы имеют ограниченное применение. Хотя главным образом измерялась оптическая плотность, иногда использовали и другие физические свойства $X$, а также и коллигативные свойства. Результаты оказываются неудовлетворительными при использовании свойств, которые нельзя адекватно описать уравнением (3-19), или, если невозможно контролировать коэффициенты активности [24]. Теоретические основы этих методов описаны ниже.

*Метод непрерывных изменений.* Этот метод был использован Денисоном [9, 10] при изучении жидких смесей и впервые применен к комплексообразованию в растворах Жобом [23], которому он обычно приписывается.

Жоб предположил, что в растворе присутствует только один комплекс, и рассмотрел системы, образованные смешением $(1 - v)$ объемов раствора В (концентрация $B_0$) с $v$ объемами

раствора A (концентрация $A_0 = \mathbf{r}B_0$), где $v$ изменяется от нуля до единицы. Если образуется только один моноядерный комплекс $BA_n$, то его концентрация будет максимальной при условии

$$\beta_n B_0^n \mathbf{r}^{n-1} [(n+\mathbf{r}) v_{max} - n]^{n+1} = (\mathbf{r}-1)^n [n - (n+1) v_{max}], \quad (3\text{-}21)$$

где $v_{max}$ — соответствующее значение $v$. Необходимое и достаточное условие для $v_{max}$, не зависящего от $B_0$, следующее:

$$(n+\mathbf{r}) v_{max} - n = n - (n+1) v_{max},$$

откуда $v_{max} = n/(n+1)$ и $\mathbf{r} = 1$ (т. е. $A_0 = B_0$).

Таким образом, если смешиваются эквимолярные растворы A и B, то значение $n$ равно

$$n = \frac{v_{max}}{1 - v_{max}}. \quad (3\text{-}22)$$

Значение $v_{max}$ можно определить, измеряя свойство $X$, которое описывается уравнением (3-18) (если используется коллигативное свойство, то все факторы интенсивности $x_A$, $x_0$ и $x_n$ равны единице). Разность между экспериментальным значением $X$ и значением, рассчитанным в предположении отсутствия комплексообразования, обозначается выражением

$$\Delta X = l (x_n - n x_A - x_0) [BA_n]. \quad (3\text{-}23)$$

Так как $\Delta X$ пропорционально $[BA_n]$, функция $\Delta X(v)$ будет проходить через максимум или минимум при $v = v_{max}$ (за исключением тривиального случая, когда $x_n - n x_A - x_0 = 0$).

Зависимости $\Delta X$ от $v$ для оптической плотности смесей эквимолярных растворов хромата калия и соляной кислоты показаны на рис. 7 [40]. Для каждой исследованной длины волны $\Delta X$ имеет четкий максимум или минимум при $v = 0{,}5$ (соответственно $n = 1$), что согласуется с образованием бихромат-иона по уравнениям

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-,$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Для расчета полных констант устойчивости $\beta_n$ использовался ряд методов, в которых определялось значение $n$.

1. Метод Жоба [23] применялся для неэквимолярных растворов. В этом случае значение $v_{max}$ зависит от $B_0$ и $\mathbf{r}$; величину $\beta_n$ можно рассчитать из уравнения (3-21), если $n$, $B_0$ и $\mathbf{r}$ известны, а $v_{max}$ измерено экспериментально.

2. Метод Хагенмюллера [18, 19] использовался для эквимолярных растворов. Этот метод применим только для комплексов типа ВА. Так как $n=1$, то $v_{max}=0{,}5$ и в этой точке

$$\beta_1 = \frac{[BA]_{max}}{\left(\frac{1}{2} B_0 - [BA]_{max}\right)^2} = \frac{[BA]'_{max}}{\left(\frac{1}{2} B'_0 - [BA]'_{max}\right)^2}, \tag{3-24}$$

где $[BA]_{max}$ и $[BA]'_{max}$ — максимальные концентрации ВА, образующегося в эквимолярных растворах с исходными концен-

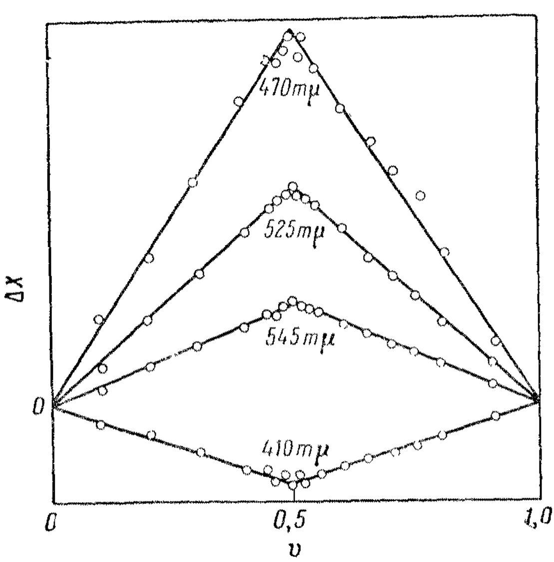



Рис. 7. $\Delta X$ для оптической плотности смесей $v$ объемов 0,1$M$ раствора хромата калия с $(1 - v)$ объемами 0,1$M$ раствора соляной кислоты [40].

трациями $B_0$ и $B'_0$ соответственно. Если соответствующие значения $\Delta X$ равны $\Delta X_{max}$ и $\Delta X'_{max}$, то из уравнения (3-23) следует

$$\frac{[BA]_{max}}{[BA]'_{max}} = \frac{\Delta X_{max}}{\Delta X'_{max}} = \mathfrak{R}. \tag{3-25}$$

Объединяя уравнения (3-24) и (3-25), получаем квадратные уравнения, которые решаются относительно $[BA]_{max}$ и $[BA]'_{max}$, если известны $B_0$, $B'_0$ и $\mathfrak{R}$. Значение $\beta_1$ рассчитывается из

уравнения (3-24). С другой стороны, уравнения (3-24), (3-25) можно решить графически [18].

Беттс и Мичелс [4] применили метод Хагенмюллера к неэквимолярным растворам, в которых $r \gg 1$.

Эти методы непригодны для систем с $n>1$, так как в этом случае решение уравнения $(n+1)$-й степени относительно $[BA_n]$ становится крайне трудным.

3. Метод Шеппи и Тредвелла [37] использовался для эквимолярных растворов. Если комплекс образуется полностью, то

$$[BA_n]_{max} + (1 - v_{max})\, B_0 = \frac{B_0}{n+1}$$

и функция $\Delta X(v)$ представляет собой две прямые линии, которые пересекаются в точке $[l\,(x_n - nx_A - x_0)\,B_0/(n+1),\; v_{max}]$.

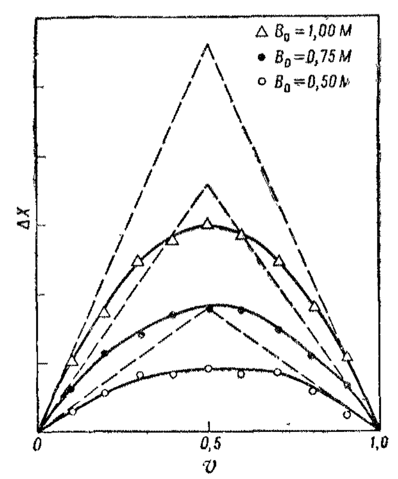



Рис. 8. $\Delta X$ для оптической плотности смесей $v$ объемов этилендиаминтетраацетатокобальтиата (II) калия (концентрация $B_0$) с $(1-v)$ объемами тиоцианата калия (концентрация $B_0$) [38].

Кривые этого типа показаны на рис. 8. Если комплекс образуется неполностью, то $[BA_n]_{max} < (1 - v_{max})\, B_0$ и функция $\Delta X(v)$ представляет собой сглаженную кривую. Для умеренно устойчивого комплекса значение $x_n$ можно получить из точки пересечения $[\,l\,(x_n - nx_A - x_0)\,B_0/(n+1),\; v_{max}]$ касательных к кривой при двух точках $v=0$ и $v=1$. Затем можно рассчитать концентрацию $BA_n$ в каждом растворе из измеренных значений

$\Delta X$, используя уравнение (3-23). Значение $\beta_n$ получают с помощью соотношений

$$a = vB_0 - n[BA_n] \quad \text{и} \quad b = (1-v)B_0 - [BA_n].$$

4. Метод Шварценбаха [38]. Это тот же метод Шеппи и Тредвелла, строго разработанный автором для случая, когда образуется комплекс BA. Шварценбах получил

$$X = l(x_1 - x_0 - x_A)\left\{\frac{B_0 + \beta_1^{-1}}{2} - \left[\left(\frac{B_0 + \beta_1^{-1}}{2}\right)^2 - B_0^2 v(1-v)\right]^{1/2}\right\} \quad (3\text{-}26)$$

и

$$\left(\frac{d\,\Delta X}{dv}\right)_{v=0} = -\left(\frac{d\,\Delta X}{dv}\right)_{v=1} = \frac{l(x_1 - x_0 - x_A)\,\beta_1 B_0^2}{\beta_1 B_0 + 1}. \quad (3\text{-}27)$$

Метод Шеппи и Тредвелла применим для систем, в которых $\beta_1 B_0 \gg 1$; в других системах уравнения (3-26) и (3-27) могут быть решены относительно неизвестных $x_1$ и $\beta_1$. На рис. 8 показаны зависимости $\Delta X(v)$ [38] для оптической плотности смеси эквимолярных растворов тиоцианата и этилендиаминтетраацетатокобальтиата(II) $CoY^{2-}$. Сглаженные кривые, которые достигают максимума при $v=0{,}5$, указывают, что комплекс 1 : 1 $CoYSCN^{3-}$ заметно диссоциирует. Пунктирные линии представляют собой касательные к кривым; так как значения $\Delta X$, соответствующие точкам пересечения, не пропорциональны $B_0$, то метод Шеппи и Тредвелла не применим к этой системе и следует использовать метод Шварценбаха.

Как отметил Вольдбай [41], маловероятно, что в растворе будет присутствовать только один комплекс, за исключением случая, когда возможно образование только первого комплекса BA. Более того, метод непрерывных изменений не дает четкого ответа, присутствует ли в растворе несколько комплексов или один. Рассмотрим случай, когда может существовать несколько комплексов BA, ... , $BA_N$ и один из них $BA_n$ устойчив в широком интервале свободных концентраций лиганда (т. е. отношение $K_n/K_{n+1}$ ступенчатых констант устойчивости велико). Значения $v_{max}$ и $\beta_n$ могут оставаться постоянными, если $B_0$ (а в случае неэквимолярных растворов r) не изменяется сильно. Однако значение $\beta_n$ будет содержать значительную ошибку, так как соотношение (3-21), на основе которого оно рассчитывается, уже неприменимо. Поэтому метод непрерывных изменений ограничен такими системами, для которых нет доказательств образования комплексов более высоких, чем BA.

*Расширенное применение метода непрерывных изменений.* Восбург и Купер [40] и Катцин и Геберт [25] пытались распространить метод Жоба на системы, в которых образуется два или более комплексов; в таких случаях можно найти состав

комплексов только при наложении некоторых органичений на значения $x_0$, $x_1$, $x_2$, ... . Эта расширенная обработка была применена только к измерениям оптической плотности. Например, если выбрана такая длина волны, что $x_1 \neq 0$, а $x_0 = x_2 = x_3 = \ldots = 0$, то $\Delta X$ будет иметь максимум или минимум, когда [BA] максимальна и $v_{max} = 0,5$. Однако если поглощение обуславливают два или более комплексов, то положение $v_{max}$ будет зависеть

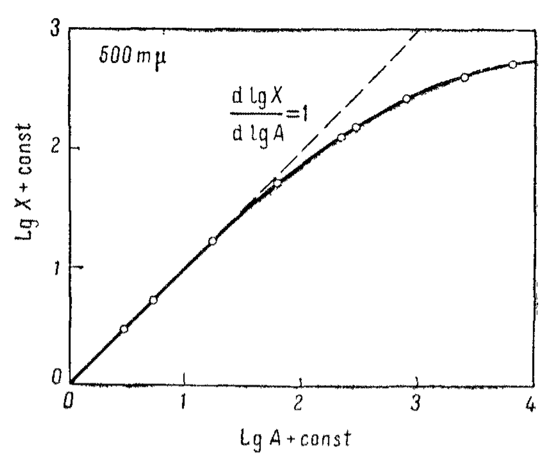



Рис. 9. Зависимость логарифма оптической плотности $X$ от логарифма общей концентрации $A$ тиоцианата для растворов, содержащих постоянные общие концентрации железа(III) и ионов $Cl^-$ и $H^+$ [3].

от значений соответствующих коэффициентов и констант устойчивости. Так, если $x_1 = x_2 \gg x_3$ ... и если $K_1 \gg K_2$, то $\Delta X_{max}$ будет соответствовать $[BA]_{max}$. Чтобы выбрать такую длину волны, которая бы удовлетворяла условию $x_1 = x_2 \gg x_3$ ..., должно быть известно значение $x_n$ для каждого комплекса, но не всегда возможно приготовить раствор, содержащий только один комплекс $BA_n$. Восбург и Купер [40] предположили, что $x_n$ можно найти из данных для раствора, в котором отношение $A/B$ равно $n$, но, как подчеркнул Вольдбай [41], это предположение часто совершенно не оправданно. Итак, хотя расширенная обработка может быть полезна для систем, в которых $K_n \gg K_{n+1}$ для всех значений $n$, она имеет ограниченную применимость, а полученные результаты следует интерпретировать с крайней осторожностью.

*Другие простые методы.* Рассмотрим некоторые из других методов определения состава и констант устойчивости одного

единственного комплекса $BA_n$. Для простоты предположим, что $x_A$ и $x_0$ равны нулю.

1. Метод Бента и Френча [3].

Если $BA_n$ сильно диссоциирован, то $a \sim A$, $b \sim B$ и

$$\lg X \sim \lg B + n \lg A + \lg l x_n \beta_n,$$

откуда

$$\lim_{A \to 0} \left( \frac{\partial \lg X}{\partial \lg A} \right)_B = n.$$

На рис. 9 показана зависимость логарифма оптической плотности от логарифма общей концентрации ионов тиоцианата для

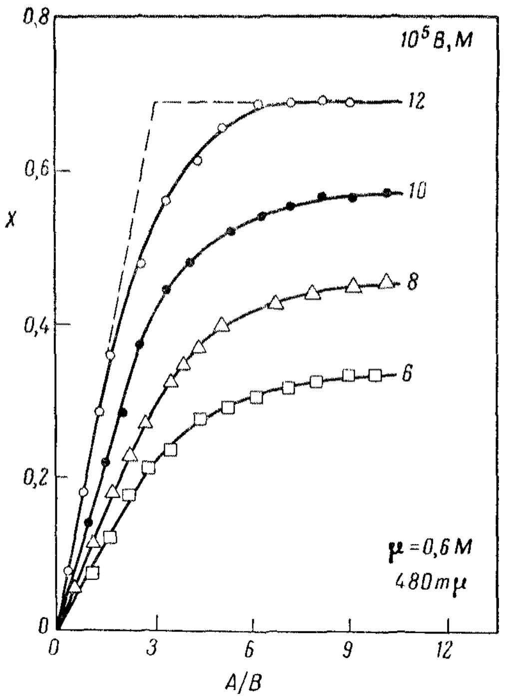



Рис. 10. Зависимость оптической плотности $X$ красного комплекса железа(III) с тироном при pH = 9,6 от отношения общих концентраций лиганда и иона металла [20].

растворов, содержащих одинаковую общую концентрацию железа(III). Как и следовало ожидать, получаем предельный наклон, равный единице. Это указывает на то, что при $A \to 0$ преобладающим комплексом становится $FeSCN^{2+}$. Константу устой-

чивости можно получить, анализируя функцию $\lg X(\lg A)$ методом наименьших квадратов.

2. Метод Эдмондса и Бирнбаума [11]. Значение $\beta_n$ находится решением системы уравнений типа

$$\beta_n = \frac{[BA_n]}{(B-[BA_n])A^n} = \frac{[BA_n]'}{(B-[BA_n]')A'^n}, \qquad \frac{X}{X'} = \frac{[BA_n]}{[BA_n]'},$$

где значения $X$ и $X'$ получают, используя различные концентрации лиганда $A$ и $A'$. Методом подбора получают точное значение $n$, при котором значение $\beta_n$ постоянно. Так как принято приближение $a \sim A$ и $a' \sim A'$, то общая концентрация лиганда А должна быть гораздо больше, чем общая концентрация В. Более того, поскольку $x$ должно достаточно сильно отличаться от $x'$, этот метод можно использовать только в том случае, если $BA_n$ заметно диссоциирует.

3. Метод Ио и Джонса (метод молярных отношений) [42]. Если комплекс $BA_n$ очень мало диссоциирует, то функция $X(A/B)_B$ изображается прямой линией, начиная от нуля до точки ($l\,x_nB$, $n$), а затем наклон внезапно изменяется и кривая в пределе идет параллельно оси $A/B$. Для менее устойчивых комплексов функция $X(A/B)$ является плавной кривой, но, если комплекс не слишком сильно диссоциирует, то линейный участок функции можно экстраполировать и получить значения $n$ и $x_n$ из точки пересечения. На рис. 10 показаны кривые этого типа для оптической плотности при длине волны 480 mμ растворов ионов железа(III) и 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфоната (тирона) при pH=9,6. Экстраполяции линейных участков кривых пересекаются при $A/B=3$, что указывает на преобладание в этих условиях комплекса $BA_3$.

Эти методы можно подвергнуть той же критике, что и метод Жоба (см. стр. 70). Кроме того, у них есть еще один недостаток: их применимость зависит от устойчивости изучаемого комплекса. Таким образом, они имеют более ограниченную применимость, чем метод непрерывных изменений, поэтому их нельзя рекомендовать для использования.

## 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Во всех экспериментальных операциях необходимо как можно больше заботиться об определении надежных констант устойчивости. В полиядерных системах даже состав образующегося комплекса может быть сомнительным, до тех пор пока

эксперименты не спланированы надлежащим образом и измерения не выполнены с максимальной точностью [16, 35]. Подробности различной экспериментальной техники описаны в соответствующих главах (7—15), однако некоторые общие практические соображения обсуждаются ниже.

Следует использовать реактивы только высокой чистоты, причем они должны быть опробованы на возможные примеси; необходимо сообщать предельное содержание примесей. Часто требуется дополнительная очистка реагентов. Очень важна чистота растворителя и фонового электролита, так как эти вещества присутствуют в большой массе. Для изучения комплексов ионов металлов часто вовсе не обязательно получать чистые, кристаллические перхлораты металлов; обычно достаточно приготовить некоторый запас подкисленного раствора известной концентрации, который должен храниться в плотно закрытой таре, желательно в термостате при температуре эксперимента. Обычно в этих целях следует использовать сосуды из твердого стекла (hard glass), и только щелочные растворы следует хранить в полиэтилене или тефлоне в атмосфере азота. Светочувствительные вещества нужно держать в темноте. Разбавление заранее приготовленных растворов с целью анализа или для эксперимента точнее всего выполняется взвешиванием, но в практике обычно удобнее использовать бюретку. Следует употреблять точную мерную посуду, а калибровку проверять методом взвешивания. Используемый раствор, разбавитель и стеклянная посуда должны быть доведены до требуемой температуры опыта.

Приготовленные для хранения растворы иона металла и лиганда лучше всего анализировать по крайней мере двумя различными методами (например, гравиметрическим и объемным). Растворы сильных кислот (концентрации $H$) обычно удобно анализировать волюметрически, используя индикатор или лучше метод Грана [15] для определения конечной точки из потенциометрических измерений. Для измерений потенциала в милливольтах при 25° рассчитывают величину

$$\mathfrak{G} = (v + v_i) \operatorname{antilg} \frac{E - C}{59{,}15}$$

для каждой точки титрования ($E$, $v$), где $v$ — объем щелочи, добавленной к первоначальному объему $v_i$ кислоты; $E$ — потенциал элемента, обратимого к ионам водорода; $C$ — некоторая постоянная ($C \simeq E \pm 59{,}15 \lg h$).

Линейная зависимость $\mathfrak{G}$ от $v$ пересекает ось при $\mathfrak{G} = 0$ в точке эквивалентности $v = v_e$ (см. рис. 11). Приближенное значение концентрации перхлорат-иона в подкисленном растворе

перхлората металла можно найти, пропуская аликвотную часть через катионообменную смолу в водородной форме и затем титруя кислоту элюата. Это значение достаточно точное для расчетов добавочного количества перхлорат-иона, необходимого для поддержания постоянной концентрации фонового

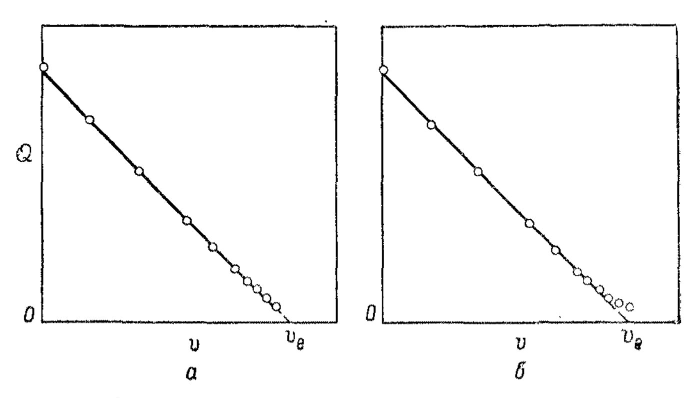



Рис. 11. Метод Грана для определения конечной точки потенциометрического кислотно-основного титрования. Зависимость $Q$ от $v$.

*а* — титрование сильной кислоты слабым основанием; *б* — то же титрование в присутствии гидролизующихся ионов металла.

электролита. Приближенное значение $H$ можно получить из соотношения электронейтральности [21, 33]

$$H = [ClO_4^-] - zB^{z+}.$$

Однако так как катионообменные смолы иногда дают ошибочные результаты в присутствии многовалентных катионов, то лучше получать значение $H$ методом Грана, который можно применять в присутствии ионов металлов, негидролизующихся в области $pH \leqslant 3$.

Эксперименты следует спланировать так, чтобы охватить по возможности более широкую область концентраций для каждой из переменных $B$, $A$ и $H$. При этом всегда необходимо быть уверенным в том, что результаты опыта воспроизводимы, что они относятся к равновесной системе и что не происходит нежелательного образования осадка. Измерения должны быть выполнены при постоянной температуре; контроль с точностью $\pm 0{,}05°$ обычно достаточен. Иногда растворы приходится помещать в термостат, содержащий масло или воду. Хотя масло дороже и менее удобно в обращении, оно имеет преимущество благодаря более низкой летучести; масло обычно рекомен-

дуется при работе со стеклянным электродом (см. гл. 7, разд. 1, Б). Если пробу раствора нельзя непосредственно поместить в термостат (например, при спектрофотометрических измерениях), то можно циркулировать термостатированную воду через рубашку на соответствующей части аппаратуры. Обычно термостатирующие бачки и измерительные приборы держат в помещении, температура которого при исследовании поддерживается постоянной с точностью $\pm 1°$. Термометры термостата и шкалы других приборов (например, потенциометров и спектрофотометров) следует тщательно откалибровать и калибровку проверять время от времени.

Измерения в растворах с $pH \gtrsim 5,5$, из которых должна быть удалена $CO_2$, лучше всего проводить в колбах с плотно закрытыми пробками в атмосфере воздуха или азота, которые пропущены через раствор натронной извести и промыты водой. Инертная атмосфера существенна для работы с амальгамными и многими окислительно-восстановительными электродами (см. разд. 1, А гл. 7), а также при изучении комплексов легко окисляющихся ионов металлов или лигандов. Азот лучше всего освобождать от кислорода пропусканием при 180° над активированной медью, осажденной на кизельгуре [32]. Менее удовлетворительным методом удаления кислорода является пропускание через растворы хлорида ванадия(II) [31], хлорида хрома(II) [26] или щелочной раствор дитионита натрия, содержащий катализатор β-антрахинонсульфонат натрия [12]. Водород, или азот с небольшой примесью водорода, можно очистить от кислорода в условиях комнатной температуры, если использовать техническую платиновую чернь [22]. Очищенный газ перед контактом его с испытуемым раствором следует пропустить через промывную склянку с подходящей ионной средой при температуре опыта.

Системы, в которых равновесие устанавливается быстро, удобно изучать с помощью техники титрования, которая широко используется в потенциометрии и может быть применена в полярографии и спектрофотометрии. Исследуемый раствор можно эффективно перемешивать током азота, очищенным, если необходимо, от кислорода и $CO_2$. После каждого добавления титранта следует контролировать достижение равновесия, нужно также выполнить несколько обратных титрований, чтобы показать отсутствие «гистерезиса». Измерения можно проводить при постоянной величине $B$, титруя раствор исходной концентрации $B$ либо раствором с такой же концентрацией центральной группы, но с другими $A$ и $H$, либо равными объемами двух титрантов, в которых концентрации центрального иона равны 0 и 2 $B$.

Сложность расчета констант устойчивости и тщательность измерений должны соответствовать друг другу. Неразумно проводить хорошую экспериментальную работу при неравноценном расчетном методе. С другой стороны, опытные данные должны быть интерпретированы минимальным числом параметров, согласующихся с точными измерениями. Существующие методы расчета констант устойчивости моноядерных, полиядерных и смешанных комплексов обсуждаются в гл. 5, 16 и 17, а также 18 соответственно. Наилучшими методами являются те, которые позволяют наиболее полно использовать экспериментальные данные и которые дают реальные пределы ошибок в полученных константах устойчивости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R., Williams A. A., J. Chem. Soc., **1958**, 264.
2. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R., Williams A. A., J. Chem. Soc., **1958**, 276
3. Bent H. E., French C. L., J. Am. Chem. Soc., **63**, 568 (1941).
4. Betts R. H, Michels R. K., J. Chem. Soc., **1949**, S286.
5. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
6. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Mat.-fys. Medd., **21**, № 4 (1944).
7. Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter, (7) **12**, № 4 (1915); Z. anorg. u. allgem. Chem., **119**, 179 (1921).
8. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
9. Denison R. B., Trans. Faraday Soc., **8**, 20 (1912).
10. Denison R. B., Trans. Faraday Soc., **8**, 35 (1912).
11. Edmonds S. M., Birnbaum N., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1471 (1941).
12. Fieser L. F., J. Am. Chem. Soc., **46**, 2639 (1924).
13. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
14. Fronaues S., Acta Chem. Scand., **5**, 139 (1951).
15. Gran G., Analyst, **77**, 661 (1952).
16. Granér F., Olin Å., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 476 (1956).
17. Guldberg C. M., Waage P., Études sur les affinités chimiques, Brögger and Christie, Christiania, 1867; Z. prakt. Chem., **19**, 69 (1879).
18. Hagenmuller P., Compt. rend., **230**, 2190 (1950).
19. Hagenmuller P., Ann. chim. (Paris), **6**, 5 (1951).
20. Harvey A. E., Manning D. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4488 (1950).
21. Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **5**, 457 (1953).
22. Irving H., Shelton R., Evans R., J. Chem. Soc., **1958**, 3540.
23. Job P, Ann. chim. (Paris), **9**, 113 (1928).
24. Jones M. M., Innes K. K., J. Phys. Chem., **62**, 1005 (1958).
25. Katzin L. I., Gebert E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5455 (1950).
26. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, 2d ed., Interscience Publishers, New York, 1952.
27. Leden I., Z. phys. Chem. (Leipzig), **188A**, 160 (1941).

28. Leden I., Potentiometrisk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1943.
29. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **56**, 31 (1944).
30. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **58**, 129 (1946).
31. Meites L., Polarographic Techniques, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
32. Meyer F. R., Ronge G., Angew. Chem., **52**, 637 (1939).
33. Орлова Л. М., ЖАХ, **5**, 370 (1950).
33а. Россотти Ф., в книге «Современная химия координационных соединений» под ред. Льюиса Дж. и Уилкинса Р., ИЛ, М., 1963.
34. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **9**, 1166 (1955).
35. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **10**, 957 (1956).
36. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., J. Phys. Chem., **63**, 1041 (1959).
37. Schaeppi Y., Treadwell W. D., Helv. Chim. Acta, **31**, 577 (1948).
38. Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **32**, 839 (1949).
39. Vanderzee C. E., Rhodes D. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3552 (1952).
40. Vosburgh W. C., Cooper G. R., J. Am. Chem. Soc., **63**, 437 (1941).
41. Woldbye F., Acta Chem. Scand., **9**, 299 (1955).
42. Yoe J. H., Jones A. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 111 (1944).

ГЛАВА 4

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ МЕТОДОМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

Существенная черта метода, приведенного ниже, состоит в способе определения соотношений, в которых один из двух компонентов раствора присутствует в некомбинированном состоянии. Это вызывается добавлением к раствору третьего вещества, которое объединяется с этим компонентом, образуя комплексное соединение с известной константой диссоциации.

*Доусон*, 1909 г. [19]

В случаях, когда по каким-либо причинам неудобно непосредственно измерить свободные концентрации $a$, $b$ или $[BA_c]$, часто оказывается возможным изучить комплексообразование между A и B добавлением некоторых вспомогательных компонентов (таких, как ионы водорода H, второго лиганда $\mathfrak{A}$ или второй центральной группы $\mathfrak{B}$), которые образуют комплексы известной устойчивости с одним из них или с обоими. Измерение свободной концентрации добавленной формы или концентрации одного из ее комплексов приводит к значениям $a$ или $b$. Кроме того, иногда возможно так поставить эксперимент, чтобы получить значения $\bar{n}$ или $\sum\limits_0^N{}' \beta_n a^n$ для системы B, A, даже если устойчивость комплексов вспомогательных форм неизвестна.

Точно так же, как и при взаимодействии с первым лигандом или центральной группой, вспомогательные ионы могут реагировать с комплексами $BA_n$ $(n \geqslant 1)$ с образованием смешанных комплексов, таких, как $BA_nH_j$, $BA_n\mathfrak{A}_n$ или $BA_n\mathfrak{B}$. Кажущиеся значения $\bar{n}$ и $\alpha_c$ для комплексов $BA_n$ должны были бы в этом случае зависеть не только от $a$, но также и от общей концентрации вспомогательной формы. Поэтому функции $\bar{n}(a)$ и $\alpha_c(a)$ следует определять по крайней мере при двух различных общих концентрациях H, $\mathfrak{A}$ или $\mathfrak{B}$ для того, чтобы установить, присутствуют ли смешанные комплексы. Константы устойчивости можно рассчитать из функции $\bar{n}(a)$ или $\alpha_c(a)$ одним из методов, описанных в гл. 5. В этой главе по-прежнему остается в силе условие постоянства коэффициентов активности, чтобы можно было использовать закон действующих масс в его концентрационном выражении.

## 1. СИСТЕМА B, A, H

Самым обычным типом конкурирующих реакций комплексообразования являются реакции с участием водородных ионов, которые всегда присутствуют в водном растворе даже без специальной добавки кислоты. Во многих случаях, в которых A является сопряженным основанием слабой кислоты, система B, A, H содержит две серии комплексов: $BA_n$, в которой A выступает в качестве лиганда, и $H_jA$, в которой A выступает в качестве центральной группы, а H — в качестве лиганда. Полные константы устойчивости обозначаются $\beta_n$ и $\beta_j^H$ соответственно. Сначала предположим, что B не образует гидроксокомплексов и смешанных комплексов $BA_nH_j$ или $BA_n(OH)_j$.

Среднее число ионов водорода, присоединенных к лиганду, который не связан с B, равно

$$\bar{n}_H = \frac{\text{связанные H}}{\text{A (не связанные с B)}} = \frac{H - h + [OH]}{A - \bar{n}B} = \frac{H - h + K_w h^{-1}}{A - \bar{n}B} =$$

$$= \frac{\sum_0^J j\beta_j^H h^j}{\sum_0^J \beta_j^H h^j}, \qquad (4\text{-}1)$$

где $H$ — общая концентрация ионов водорода в системе. Если приготовлен раствор смешением лиганда в форме $H_{j'}A$ (с общей концентрацией $A$) и полностью диссоциированной кислоты (с концентрацией $C$), то

$$H = C + j'A. \qquad (4\text{-}2)$$

Для таких лигандов, как аммиак или этилендиамин, $j'=0$; для глицина, 8-оксихинолина, ацетилацетона или салицилальдегида $j'=1$; для щавелевой кислоты или динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $j'=2$. При добавлении таких щелочей, как MOH, $MHCO_3$ или $M_2CO_3$, к раствору с концентрацией $M$ ионов M(I) [т. е. в избытке любых ионов M(I) благодаря первоначально присутствующей нейтральной соли] общая концентрация ионов водорода будет уменьшаться до значения

$$H = C + j'A - M. \qquad (4\text{-}3)$$

Концентрацию свободных ионов водорода $h$ легко определить потенциометрически, используя водородный, хингидронный или стеклянный электроды (см. гл. 7). Если $h$ известно, то можно рассчитать значение $\bar{n}_H$ при условии, что величины $\beta_j^H$

и $K_w$ определены ранее. Если измерения выполнены на растворах с $h > 10^{-5,5}$, то член $K_w h^{-1}$ пренебрежимо мал по сравнению с $(H - h)$ и, таким образом, знать $K_w$ не обязательно. Если получены $h$ и $\bar{n}_H$, то значения $\bar{n}$ и $a$ можно вычислить из уравнений

$$\bar{n} = \frac{A - \left(H - h + K_w h^{-1}\right)/\bar{n}_H}{B}, \tag{4-4}$$

$$a = \frac{A - \bar{n}B}{\sum\limits_0^J \beta_j^H h^j} \tag{4-5}$$

при условии, что числитель уравнения (4-4) заметно отличается от нуля. Для моноосновных кислот $J = 1$, а свободную концентрацию лиганда $a$ легко можно рассчитать из выражения

$$a = A - \left(H - h + K_w h^{-1}\right) - \bar{n}B. \tag{4-6}$$

Если H и A образуют поликислоты $H_pA_q$ (например, A — карбоксильный ион), то $\bar{n}$ и $a$ можно найти из уравнения (4-4) и подходящего аналога уравнения (4-5) [39].

Хирон и Гильберт [29] показали, что выражение для $a$ можно вывести также из соотношения электронейтральности

$$\sum_{\mathrm{I}} z_{\mathrm{I}}[\mathrm{I}] + \sum_0^J (j - z_A)[\mathrm{H}_j\mathrm{A}] + \sum_0^N (z_B - nz_A)[\mathrm{BA}_n] = 0, \tag{4-7}$$

где $z_{\mathrm{I}}$, $z_A$ и $z_B$ — заряды форм I, A и B; I — любая форма (например, H, OH, M или ионы среды), которая не содержит ни A, ни B. Так как

$$A = \sum_0^J [\mathrm{H}_j\mathrm{A}] + \sum_0^N n[\mathrm{BA}_n] \tag{4-8}$$

и

$$B = \sum_0^N [\mathrm{BA}_n], \tag{4-9}$$

то из (4-7), (4-8), (4-9) следует, что

$$\sum_0^J j[\mathrm{H}_j\mathrm{A}] = z_A A - z_B B - \sum_{\mathrm{I}} z_{\mathrm{I}}[\mathrm{I}] \tag{4-10}$$

и

$$a = \frac{z_A A - z_B B - \sum\limits_{\mathrm{I}} z_{\mathrm{I}}[\mathrm{I}]}{\sum\limits_0^J j\beta_j^H h^j} \tag{4-11}$$

Итак, значение $a$ можно рассчитать из уравнения (4-11), если известны значения $h$ и $\beta_j^H$; затем находят соответствующее значение $\bar{n}$ из уравнения

$$\bar{n} = \frac{A - a \sum_{0}^{J} \beta_j^H h^j}{B} \tag{4-12}$$

при условии, что числитель в уравнении (4-12) заметно отличается как от нуля, так и от $A$.

Этот метод конкурирующего комплексообразования был введен Я. Бьеррумом [7] и теперь широко используется при изучении систем, в которых лиганд является сопряженным основанием слабой кислоты. Так как $h$ обычно определяется потенциометрически, измеренная величина является линейной функцией $\lg h$. Концентрацию водородных ионов в области $1M > h > 10^{-14}$ $M$ можно определить при наличии подходящего электрода (см. гл. 7). Таким образом, метод, в принципе, можно применить к любому лиганду, который взаимодействует с ионами водорода в пределах этой области. Это условие справедливо для ряда неорганических лигандов (например, фторид-, сульфид-, сульфит-, сульфат-, карбонат- и фосфат-ионов [9]) и почти для подавляющего большинства органических лигандов [8].

Даже если за комплексообразованием нельзя проследить по изменению концентрации водородных ионов, знание $h$ и $\beta_j^H$ необходимо для расчета констант устойчивости $\beta_n$ в тех системах, где A взаимодействует с протонами. Например, фторидные комплексы металлов обычно изучают, определяя изменение какого-либо свойства раствора в зависимости от общей концентрации HF в системе. Концентрацию свободных ионов $F^-$ можно рассчитать только в том случае, если известны концентрация водородных ионов и константы устойчивости для протон-фторидной системы [ср. уравнение (4-5)].

Из уравнений (4-4) и (4-5) видно, что концентрацию свободного лиганда можно контролировать или изменением общей концентрации лиганда, или изменением общей кислотности системы добавлением кислоты или щелочи. В этих целях удобно использовать технику титрования. Рассмотрим три методики титрования, применяемые различными авторами:

1. Я. Бьеррум [7] добавлял лиганд к кислому раствору ионов металла.

2. Кальвин и Вильсон [14] титровали раствор иона металла и лиганда раствором щелочи. Этот способ более предпочтителен, чем методика Бьеррума, поскольку в нем можно исполь-

зовать большее изменение свободной концентрации лиганда. Гидроокись тетраметиламмония является хорошим титрантом для систем, в которых лиганды образуют комплексы с ионами металлов главной подгруппы 1-й группы.

Используемый в обеих методиках математический анализ зависимости pH от объема титранта обсуждается в разд. 3, А гл. 7.

Обратные титрования можно провести добавлением сильной кислоты к раствору, содержащему ионы металла и лиганд.

3. Фронеус [23] титровал подкисленный раствор иона металла буферной смесью, содержащей кислоту $H_jA$ и ее натриевую соль. Этот метод, в частности, полезен при изучении слабых комплексов, например карбоксилатных.

Хотя метод конкурирующего комплексообразования с ионами водорода широко применяется, он имеет ряд ограничений:

1. Его нельзя использовать при низких концентрациях ионов водорода, при которых $\bar{n}_H$ стремится к нулю; при этих условиях $H-h+K_wh^{-1}$ также стремится к нулю и уравнение (4-4) тривиально.

2. При высоких концентрациях ионов водорода, при которых $\bar{n}_H$ близко к единице, величина $\bar{n}$ очень мала и надежные значения получить нельзя из-за малой величины разности $A-(H-h+K_wh^{-1})/\bar{n}_H$.

3. Метод нельзя использовать, если B присутствует в следовых концентрациях, поскольку числитель уравнения (4-4) близок к нулю и значения $\bar{n}$ нельзя определить. Однако концентрацию свободного лиганда можно еще получить из уравнения (4-5).

4. Некоторые комплексы, например комплексы ионов переходных металлов с этилендиаминтетраацетат-ионом и его производными, настолько устойчивы, что $\bar{n}=N$ даже при наивысших исследованных кислотностях раствора; в таких системах константы устойчивости нельзя рассчитать из измерений концентрации свободных ионов водорода. Методы изучения наиболее устойчивых комплексов 1 : 1 обсуждаются в разд. 6 гл. 4.

5. Так как водные растворы всегда содержат гидроксильные ионы, то система может усложниться вследствие образования гидроксокомплексов $B(OH)_j$ или, что более обычно, аналогичных полиядерных форм $B_q(OH)_p$. Точное определение констант гидролиза полиядерных форм может быть связано с большой затратой времени (см. гл. 17), и поэтому часто при изучении комплексов $BA_n$ создают такую кислотность, при которой гидролизом формы B можно пренебречь. В этих условиях функция $\bar{n}(a)$ не зависит от $h$.

Если применяется метод титрования Фронеуса, то отсутствие гидролиза удобно контролировать, используя в качестве титрантов два различных буферных раствора. Если используют метод Бьеррума или Кальвина — Вильсона, то следует показать, что функция $\bar{n}(a)$ не зависит от исходного состава раствора. Однако не всегда возможно избежать гидролиза ионов металла; например, оказалось, что ионы с высоким зарядом или атомным номером, такие, как цирконий(IV) [16] или таллий(III) [6], по-видимому, в некоторой степени гидролизованы даже в наиболее кислых из исследованных растворов. В других системах может быть необходимо уменьшить концентрацию водородных ионов ниже значения, при котором происходит гидролиз, для того, чтобы получить достаточную концентрацию свободного лиганда. Количественная обработка измерений, выполненных в условиях гидролиза, требует знания соответствующих констант гидролиза. Необходимо следить за тем, чтобы не выпадал осадок образующейся гидроокиси. Иногда наблюдается локальное осаждение при добавлении капли щелочи, а обратный процесс растворения часто происходит медленно. Если исследование выполняют в кислом растворе ($pH \leqslant 5$), эту трудность лучше всего избежать, используя для титрования бикарбонат натрия вместо сильных щелочей [30]. В таких случаях следует показать, что на измерения не влияет длительное продувание азота или водорода через раствор и, следовательно, отсутствует образование карбонатных комплексов. Кроме того, надо избегать образования смешанных гидроксокомплексов или кислых комплексов типа $BA_n(OH)_j$ или $BA_nH_j$ или вносить поправки на их образование (см. гл. 18).

## 2. СИСТЕМА B, A, ГАЛОГЕН

Система B, A, X, где A — галогенид-ион, X — молекула галогена, аналогична системе B, A, H. В ней могут образовываться две основные серии комплексов: галогенидные комплексы металла $BA_n$ и полигалогенидные ионы $AX_x$. Концентрацию свободного лиганда можно рассчитать из измерений концентрации свободных молекул галогена при условии, что известны константы устойчивости полигалогенидных ионов и что не образуются смешанные комплексы типа $BA_nX_x$.

Этот метод впервые был использован в 1909 г. Доусоном [19] при изучении системы $Hg^{2+}$, $I^-$, $I_2$. Концентрация свободного иода определялась методом распределения между водным раствором и органическим растворителем, а так как устойчивость трииодида была известна, то можно было рас-

считать свободную концентрацию лиганда и, следовательно, величину $\bar{n}$. Недавно Скайф и Тиррелл [44] определили устойчивость бромидных комплексов ртути(II), используя систему $Hg^{2+}$, $Br^-$, $Br_2$. Концентрация свободного брома определялась изопиестически (см. гл. 12, разд. 3, Б).

## 3. СИСТЕМЫ B, $\mathfrak{B}$, A и B, $\mathfrak{B}$, A, H

Ряд комплексов металлов изучен с использованием систем B, $\mathfrak{B}$, A, в которых две центральные группы B и $\mathfrak{B}$ конкурируют друг с другом при образовании комплексов с лигандом A. Образуются две серии комплексов $BA_n$ и $\mathfrak{B}A_\mathfrak{n}$ с константами устойчивости $\beta_n$ и $\beta_\mathfrak{n}$ соответственно. Хотя лиганд или любая из центральных групп может участвовать в равновесии с протонами, метод обычно применяют в тех системах, в которых свободную концентрацию лиганда нельзя определить посредством измерения концентрации свободных водородных ионов. Для простоты в дальнейшем кислотно-основное равновесие не будет рассматриваться, а поправку на присутствие как форм $H_jA$, так и продуктов гидролиза B или $\mathfrak{B}$ можно легко сделать при условии, что известны концентрация водородных ионов и соответствующие константы устойчивости [3]. Степень образования комплекса $\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}$ дается выражением

$$\alpha_\mathfrak{c} = \frac{[\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}]}{\mathfrak{B}} = \frac{\beta_\mathfrak{c} a^\mathfrak{c}}{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} \beta_\mathfrak{n} a^\mathfrak{n}}, \qquad (4\text{-}13)$$

где $\mathfrak{B}$ — общая концентрация вспомогательной центральной группы. Затем, если известны константы устойчивости $\beta_\mathfrak{n}$, можно построить зависимость $\alpha_\mathfrak{c}$ от $a$ или $\lg a$. Тогда непосредственно можно найти свободную концентрацию лиганда, соответствующую любому измеренному значению $\alpha_\mathfrak{c}$ [43]. Лигандное число для системы $\mathfrak{B}$, A можно рассчитать из экспериментальных значений $a$ по соотношению

$$\bar{\mathfrak{n}} = \frac{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\beta_\mathfrak{n} a^\mathfrak{n}}{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} \beta_\mathfrak{n} a^\mathfrak{n}}, \qquad (4\text{-}14)$$

а лигандное число для системы B, A определяется выражением

$$\bar{n} = \frac{A - a - \bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{B}}{B}. \qquad (4\text{-}15)$$

Этот метод применяется главным образом в тех случаях, когда концентрацию вспомогательного иона металла можно измерить потенциометрически, используя металлический или амальгамный электроды (см. гл. 7). Например, значения $\alpha_0$ ионов Hg(II), участвующих в конкурирующих реакциях с аминополикарбоксилатными ионами [3, 45, 47, 48] или с полиаминами [41, 42], определялись с помощью ртутного электрода. Так как константы устойчивости комплексов ртути(II) были определены, то оказалось возможным рассчитать концентрацию свободного лиганда и, следовательно, константы устойчивости комплексов $BA_n$. Ртуть(II) не может использоваться в качестве вспомогательной центральной группы для изучения комплексов таких катионов, как кобальт(II) или железо(II), которые восстанавливают ее до ртути(I). Полуэлемент $Ag^+/Ag$(тв) аналогично использовался для определения констант устойчивости в системах сульфата кадмия [36] и дипиридила [13], а ион Cu(II) как вспомогательная центральная группа применялся при изучении полифосфатных комплексов никеля [26] и натрия [32], замещенных 8-оксихинолинатов кобальта и никеля [57].

Для определения свободной концентрации лиганда в системах B, $\mathfrak{B}$, A используются и другие экспериментальные методы. Например, если вспомогательная центральная группа $\mathfrak{B}$ восстанавливается обратимо на капельном ртутном электроде при более положительном потенциале, чем требуется для восстановления B, то свободную концентрацию лиганда можно получить полярографически при условии, что потенциал полуволны системы $\mathfrak{B}$, A был определен заранее как функция от $a$ (см. гл. 8, разд. 3, B). Значение $a$ может быть найдено также из измерений растворимости труднорастворимого комплекса $\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}$ в растворе, содержащем B, при условии, что известны значения произведения растворимости $\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}$ и константы устойчивости $\mathfrak{B}A_\mathfrak{n}$ (см. гл. 9, разд. 3, A). Значения $\alpha_\mathfrak{c}$ ($\mathfrak{c} > 0$) и, следовательно, $a$ можно определить спектрофотометрически, если $\mathfrak{B}A_\mathfrak{c}$ является единственной формой, которая заметно поглощает при используемой длине волны (см. гл. 13, разд. 1, Г). Аналогично использовался биологический кинетический метод (см. гл. 14, разд. 1, А) для определения концентрации свободных ионов кальция при исследовании цитратных комплексов магния и стронция [27].

### А. Соответственные растворы

Константы устойчивости комплексов $BA_n$ можно получить, применяя метод соответственных растворов к системе B, $\mathfrak{B}$, A. Рассмотрим ряд растворов, в которых общие концентрации B

и А изменяются, а общая концентрация вспомогательной центральной группы $\mathfrak{B}$ сохраняется постоянной. Некоторые свойства этих растворов, например потенциал $E$ электрода, обратимого относительно $\mathfrak{B}$ или потенциал полярографической полуволны $E_{1/2}$ группы $\mathfrak{B}$, будут функциями только концентрации свободного лиганда. Для определенной длины кюветы оптическая плотность $A_s$ растворов также будет только функцией $a$ при условии, что коэффициенты экстинкций форм $BA_n$ $(n \geqslant 0)$ при рабочей длине волны пренебрежимо малы. Так, если серия растворов с одинаковой общей концентрацией имеет одинаковые значения $E$, $E_{1/2}$ или $A_s$, то концентрация свободного лиганда также должна быть одинакова. Поэтому растворы являются соответственными (гл. 3, разд. 2, А) и имеют одинаковые значения $\bar{n}$ и $\bar{\mathfrak{n}}$. Тогда, из уравнения (4-15) следует

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{\mathfrak{B},\ a} = \bar{\mathfrak{n}}. \tag{4-16}$$

Если константы устойчивости комплексов $\mathfrak{B}A_n$ известны, то концентрацию свободного лиганда можно рассчитать из потенциометрических или полярографических измерений при условии, что $E$ или $E_{1/2}$ были определены в отсутствие лиганда. Аналогично, значение $a$ можно получить из спектрофотометрических данных, если известны соответствующие коэффициенты экстинкции.

Спектрофотометрическая методика была предложена Ирвингом и Меллором [34], которые изучили 1, 10-фенантролиновые комплексы двухвалентных ионов кобальта, никеля, меди и цинка, используя железо(II) в качестве вспомогательной центральной группы. Так как $Fe(phenan)_3^{2+}$ является единственной существенно поглощающей формой при выбранной длине волны, то оптическая плотность определяется выражением

$$\frac{A_s}{\mathfrak{l}} = \frac{\mathfrak{B}\varepsilon_3\beta_3 a^3}{\sum\limits_0^3 \beta_n a^n}, \tag{4-17}$$

где $\varepsilon_n$ — коэффициент экстинкции формы $\mathfrak{B}A_n$, $\mathfrak{l}$ — длина кюветы. Из уравнения (4-17) получаем

$$\lim_{a \to \infty} A_s = A_{s,\,\text{max}} = \mathfrak{B}\varepsilon_3\mathfrak{l} \tag{4-18}$$

и

$$\left(\frac{A_s}{A_{s,\,\text{max}}}\right)_{\mathfrak{l}} = \alpha_3 = \frac{\beta_3 a^3}{\sum\limits_0^3 \beta_n a^n}. \tag{4-19}$$

Оптическая плотность была определена в зависимости от А для ряда растворов, содержащих одинаковую концентрацию железа(II) и различные концентрации *B* исследуемых ионов

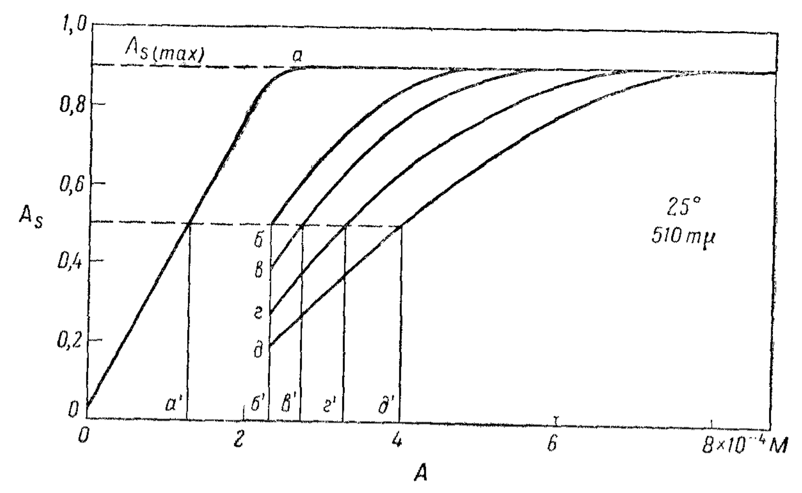



Рис. 12. Зависимость оптической плотности $A_s$ растворов, содержащих $8 \cdot 10^{-5}$ *М* железа(II) и переменные концентрации *B* кобальта(II), от общей концентрации *A* фенантролина [34].

*а* — $B=0$; *б* — $B=1{,}2 \cdot 10^{-4}$ *М*; *в* — $B=1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *М*; *г* — $B=2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М*; *д* — $B=3{,}2 \cdot 10^{-4}$ *М*.

металла. Кривые для кобальта(II) показаны на рис. 12. Растворы с одинаковой оптической плотностью (т. е. растворы, *а*, *б*, *в*, *г* и *д*, для которых $A = a'$, $б'$, $в'$, $г'$ и $д'$) являются соответственными. Используя уравнения (4-16) и (4-19), можно получить $\bar{n}$ и *a*.

## Б. Применимость метода

Если для определения констант устойчивости комплексов $BA_n$ применяется вспомогательная центральная группа $\mathfrak{B}$, то любое изменение концентрации свободного лиганда должно вызвать заметное изменение свойства *X*, которое наблюдается экспериментально. Поэтому выбор вспомогательной группы определяется, во-первых, возможностью экспериментального измерения подходящего свойства (например, электродного потенциала, потенциала полуволны или оптической плотности), во-вторых, математическим соотношением между *X* и концентрацией *a* свободного лиганда и, в-третьих, областью концентраций свободного лиганда, в которой образуется комплекс $BA_n$.

Если за реакцией наблюдают посредством металлического, амальгамного или капельного ртутного электродов, то измеряемое свойство является примерно линейной функцией $\lg \alpha_0$ [ср. уравнения (7-32) и (8-15)]. (Точное линейное соотношение получают только в том случае, если потенциал жидкостного соединения, а в полярографии предельный диффузионный ток, сохраняется постоянным в условиях эксперимента.) Однако

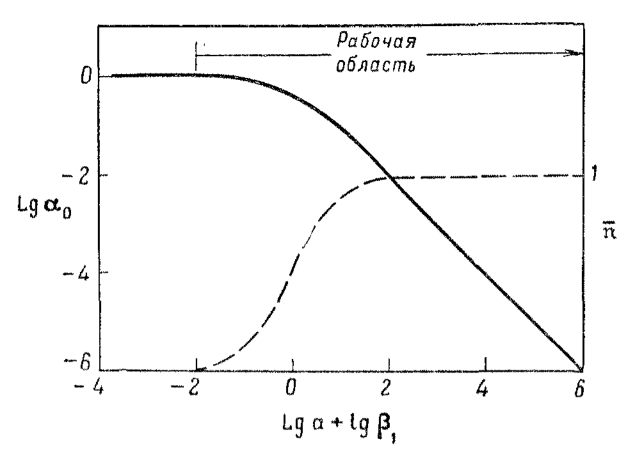



Рис. 13. Зависимость $\lg \alpha_0$ (сплошная кривая) и $\bar{n}$ (пунктирная кривая) от $\lg a$ для системы $\mathfrak{B}$, A, в которой $\mathfrak{N} = 1$.

если измеряют оптическую плотность, то $X$ будет пропорционально $\alpha_c$ лишь при условии, что $\mathfrak{B}A_c$ является единственной поглощающей формой. Поэтому изменение $X$ от $a$ зависит от природы измеряемого свойства. Так как обычно удобно выражать концентрацию свободного лиганда в логарифмических единицах, то далее будут обсуждаться функции $X(\lg a)$.

*Потенциометрия и полярография.* Если измеряемое свойство (например, $E$ или $E_{1/2}$) можно представить линейным соотношением

$$X = \mathbf{k} \lg \alpha_0 + \mathbf{k}',$$

где $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ — постоянные, то из уравнения (3-6) следует

$$\frac{dX}{d \lg a} = -\mathbf{k}\bar{n}. \qquad (4\text{-}20)$$

Таким образом, функция $X(\lg a)$ имеет нулевой наклон при $\bar{n} = 0$ и постоянный наклон $\mathbf{k}\mathfrak{N}$ при $\bar{n} = \mathfrak{N}$. Отсюда следует, что изменение свободной концентраций лиганда должно вызывать

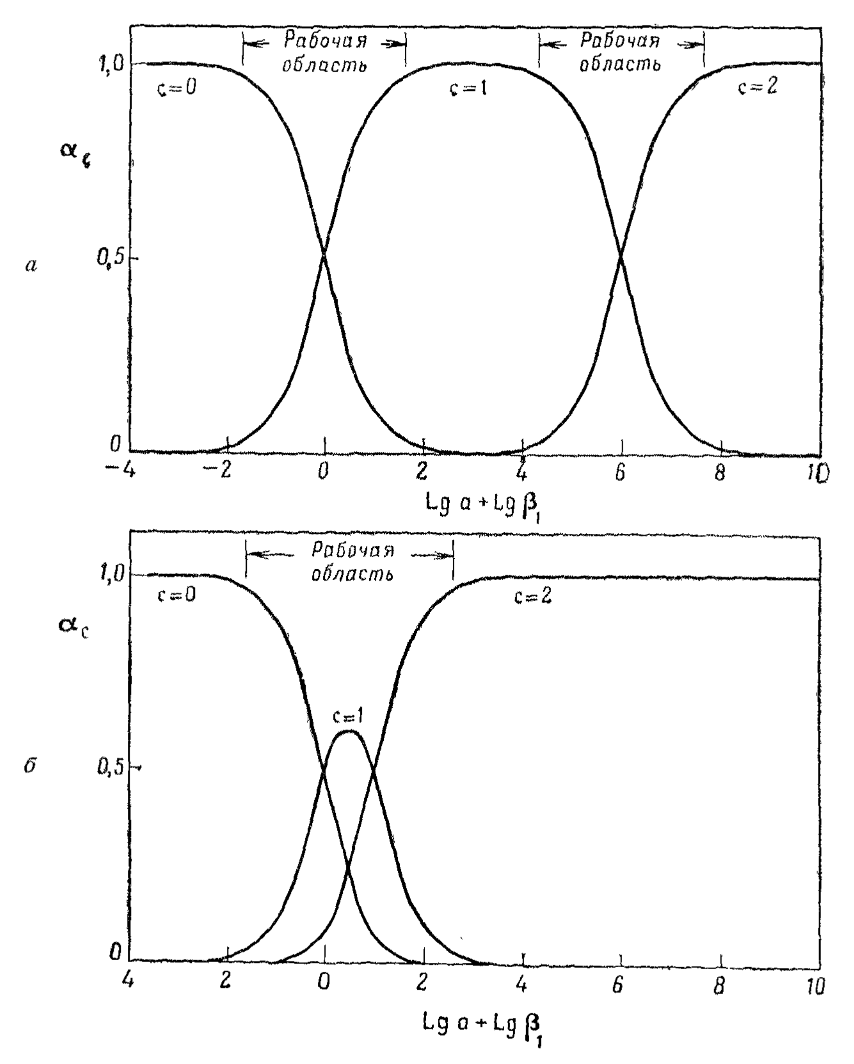



Рис. 14. Зависимость $\alpha_c$ от lg $a$ для систем B, A, в которых $\mathfrak{N} = 2$.
$a$ — $\mathfrak{K}_1/\mathfrak{K}_2 = 10^6$; $б$ — $\mathfrak{K}_1/\mathfrak{K}_2 = 10$.

измеримое изменение $X$ при условии, что $\bar{n} > 0$ (т. е. $\alpha_0 < 1$). Поэтому теоретически возможно использовать метод вспомогательной центральной группы при любой концентрации свободного лиганда, большей чем $a_0$, являющимся самым большим значением $a$, при котором $\bar{n}$ равно нулю (см. рис. 13).

Однако практически потенциометрические измерения с металлическим или амальгамным электродом могут быть ненадежны в растворах с очень низкими концентрациями свободных ионов металла (см. гл. 7, разд. 1, А).

*Измерения оптической плотности.* Если оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации формы $\mathfrak{B}A_c$, то наклон зависимости $X = A_s$ от $\lg a$ выражается

$$\frac{dX}{d\lg a} = \mathbf{k}\,\frac{d\alpha_c}{d\lg a} = \mathbf{k}\alpha_c\,(c - \bar{n}),$$

где $\mathbf{k} = \mathfrak{B}\varepsilon_c l$. Производная $\dfrac{dX}{d\lg a}$ будет равна нулю, если $\alpha_c$ или $(c - \bar{n})$ равны нулю. Если отношение ступенчатых констант $\mathfrak{K}_c/\mathfrak{K}_{c+1}$ велико ($\gg 10^4$), то функция $X(\lg a)$ достигает

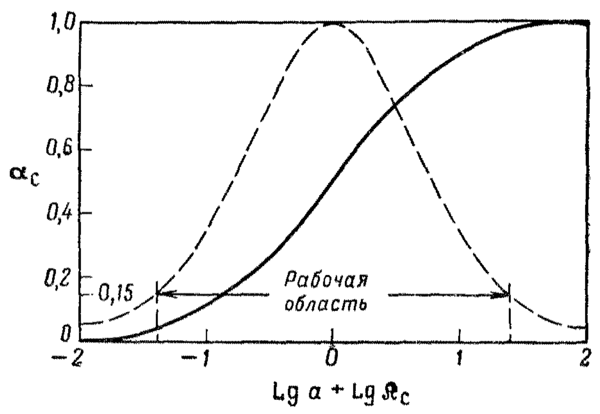



Рис. 15. Зависимость $\alpha_c$ (сплошная кривая) и $d\alpha_c/d\lg a$ (пунктирная кривая) от $\lg a$ для системы $\mathfrak{B}$, A, в которой $\mathfrak{K}_{c-1} \gg \mathfrak{K}_c \gg \mathfrak{K}_{c+1}$ и $d\alpha_c/d\lg a$ положительно.

максимума в точке $X = \mathbf{k}$, соответствующей $\alpha_c = 1$, а член $(c - \bar{n})$ равен нулю в широкой области концентрации свободного лиганда (рис. 14, *а*). И наоборот, для более низких значений отношения $\mathfrak{K}_c/\mathfrak{K}_{c+1}$ максимальное значение $X$ меньше, чем $\mathbf{k}\,(\alpha_c < 1)$, а $\bar{n}$ равно $c$ только при одном значении $a$ (рис. 14, *б*).

Производная $dX/d\lg a$ всегда отрицательна, если $c = 0$, и положительна, если $c = \mathfrak{N}$; в обоих случаях $dX/d\lg a$ отличается от нуля только в одной области концентрации свободного лиганда. Однако если $0 < c < \mathfrak{N}$, то $dX/d\lg a$ может быть либо положительно, либо отрицательно; кроме того, в системах, где

$\mathfrak{K}_c \gg \mathfrak{K}_{c+1}$, $dX/d\lg a$ будет отличаться от нуля в двух различных областях $\lg a$.

В системах с $\mathfrak{N}=2$ примерные области концентрации свободного лиганда, для которых $dX/d\lg a$ отличается от нуля, показаны на рис. 14, *а* для случая $\mathfrak{K}_1/\mathfrak{K}_2 \gg 10^4$ и на рис. 14, *б* для случая $\mathfrak{K}_1/\mathfrak{K}_2 < 10^4$. Протяженность полезной области зависит

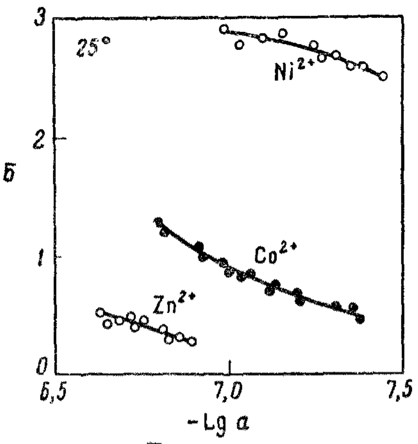



Рис. 16. Участки кривых $\bar{n}(\lg a)$ образования фенантролиновых комплексов, полученных с применением железа (II) в качестве вспомогательной центральной группы [34].

от точности измерения малых изменений $X$. На рис. 15 представлены зависимости $\alpha_c$ и $d\alpha_c/d\lg a$ от $\lg a$ для случая $\mathfrak{K}_{c-1} \gg \mathfrak{K}_c \gg \mathfrak{K}_{c+1}$, $\alpha_c$ возрастает с увеличением концентрации свободного лиганда. Допустим, что малое изменение $\lg a$ вызывает измеримое изменение $X$ в области $d\alpha_c/d\lg a > 0{,}15$ (между вертикальными пунктирными линиями рис. 15). Если $\mathfrak{K}_{c-1}/\mathfrak{K}_c > 10^4$ и $\mathfrak{K}_c/\mathfrak{K}_{c+1} > 10^4$, то эта область соответствует значениям $\alpha_c$ между 0,04 и 0,96 и значениям $\lg a$ между $(1{,}35 - \lg \mathfrak{K}_c)$ и $(-1{,}35 - \lg \mathfrak{K}_c)$. Таким образом, в этом случае метод, в принципе, может охватить область концентрации свободного лиганда в 2,7 логарифмические единицы.

Если методы определения изменений $X$ менее чувствительны или если $\mathfrak{K}_{c-1} \not\gg \mathfrak{K}_c \not\gg \mathfrak{K}_{c+1}$, то полезная область свободной концентрации лиганда значительно уменьшается. На рис. 16 показаны участки кривых образования фенантролиновых комплексов [34]. Концентрация $\alpha_3\mathfrak{B}$ комплекса $Fe(phenan)_3^{2+}$ определялась спектрофотометрически. Так как ступенчатые константы устойчивости фенантролиновых комплексов железа (II)

уменьшаются в ряду $\mathfrak{K}_3 \gg \mathfrak{K}_1 > \mathfrak{K}_2$ [33], то отщепление третьего лиганда происходит в очень узкой области концентрации свободного лиганда. Например, увеличение $\alpha_3$ от 0,1 до 0,9 соответствует увеличению $\lg a$ меньше, чем на 0,7 единиц. Поэтому, используя железо(II) в качестве вспомогательной центральной группы, можно получить только очень ограниченные участки кривых образования фенантролиновых комплексов.

Таким образом, когда $X$ является линейной функцией $\lg \alpha_0$, $\frac{dX}{d \lg a}$ отличается от нуля в гораздо более широкой области концентрации свободного лиганда, чем для случаев, когда $X$ пропорционально $\alpha_c$. Поэтому потенциометрия и полярография значительно больше применимы, чем спектрофотометрия.

*Кинетика*. Поскольку кинетический метод дает также нелогарифмические зависимости концентрации свободного иона металла (см. гл. 14, разд. 1, А), то он имеет те же ограничения, что и спектрофотометрия.

*Растворимость*. По растворимости труднорастворимой соли $\mathfrak{B}A_c$ в присутствии B можно найти значения свободной концентрации лиганда только в области $0 < a < c\mathfrak{B}_0$, где $\mathfrak{B}_0$ — растворимость $\mathfrak{B}A_c$ в отсутствие B. Но можно определить и более высокие свободные концентрации лиганда в случае, если B и A первоначально присутствуют в растворе.

Поскольку, используя радиоактивные изотопы (см. гл. 9, разд. 1), можно определять очень малые растворимости, метод в принципе применим для очень широкой области значений $a$.

### В. Окислительно-восстановительные системы ионов металлов

Раствор, содержащий лиганд A и ионы одного металла в двух валентных состояниях, можно также рассматривать как систему B, $\mathfrak{B}$, A. Однако в этом случае вспомогательный центральный ион облегчает определение $b$, а величину $a$ нужно определять независимо. Так как окислительно-восстановительные системы обычно исследуют потенциометрически (или иногда полярографически), то количественное обсуждение будет дано в разд. 3, А гл. 7 и 3, В гл. 8.

## 4. СИСТЕМЫ B, A, $\mathfrak{A}$ и B, A, $\mathfrak{A}$, H

Два лиганда A и $\mathfrak{A}$ конкурируют между собой, образуя комплексы $BA_n$ и $B\mathfrak{A}_n$ с константами устойчивости $\beta_n$ и $\mathfrak{b}_n$ соответственно. Как и для систем B, $\mathfrak{B}$, A и B, H, A, за комплексообразованием между B и A можно проследить, измеряя

свободную концентрацию вспомогательной формы (в этом случае $\mathfrak{a}$) или одного из ее комплексов. Если изучение систем B, $\mathfrak{B}$, A и B, H, A позволяет определить функцию $\bar{n}(a)$, то системы типа B, A, $\mathfrak{A}$ чаще используются для определения функции $\sum_{1}^{N} \beta_n a^n (a)$. Константы устойчивости $\beta_n$ можно рассчитать с помощью методов, описанных в гл. 5. Чаще всего применение метода конкурирующих реакций требует знания констант устойчивости $\beta_n$, но в некоторых примерах, описанных ниже, значения $\beta_n$ нет необходимости рассчитывать при условии, что измерения выполнены как в присутствии, так и в отсутствие лиганда A.

Хотя не было сделано никаких допущений в отношении существования протонных комплексов, приведенную ниже обработку можно легко модифицировать для случаев, когда один или оба лиганда взаимодействуют с водородными ионами. Метод часто использовался для изучения систем, в которых лиганд A не взаимодействует с протонами и значение $a$ нельзя определить измерением концентрации водородных ионов. Однако в качестве вспомогательного лиганда можно выбрать сопряженное основание слабой кислоты. Тогда свободную концентрацию $\mathfrak{a}$ можно получить из экспериментального значения $h$ при условии, что константы устойчивости $\beta_j^H$ формы $H_j\mathfrak{A}$ известны (см. гл. 4, разд. 1).

Ниже описан ряд различных методов, используемых для определения констант устойчивости системы B, A, $\mathfrak{A}$.

### A. Прямой расчет из данных $\mathfrak{a}$, $A$ или $[B\mathfrak{A}_n]$, $A$

Если можно измерить концентрацию $\mathfrak{a}$ свободного вспомогательного лиганда, то свободную концентрацию центральной группы находят из соотношения

$$b = \frac{\mathfrak{A} - \mathfrak{a}}{\sum_{1}^{\mathfrak{N}} n\beta_n \mathfrak{a}^n} \qquad (4\text{-}21)$$

при условии, что константы устойчивости $\beta_n$ известны и что $\mathfrak{A}$ заметно отличается от $\mathfrak{a}$. Поэтому метод можно применять только для систем с макроконцентрацией группы B. Если определены $\mathfrak{a}$ и $b$, то можно рассчитать полином

$$\sum_{1}^{N} \beta_n a^n = Bb^{-1} - \sum_{0}^{\mathfrak{N}} \beta_n \mathfrak{a}^n. \qquad (4\text{-}22)$$

Ориентировочные значения констант устойчивости $\beta_n$ можно получить из функции $\sum_{1}^{N} \beta_n a^n (A)$ и использовать их для получения приближенных значений $a$. Значения $\beta_n$ и $a$ уточняют методом последовательных приближений. В отдельных благоприятных случаях метод применим также к системам, в которых $\mathfrak{a}$ нельзя измерить экспериментально. Например, можно работать с очень низкой концентрацией $\mathfrak{A}$, так что преобладает первый комплекс $B\mathfrak{A}$. Предварительные значения $\mathfrak{a}$ рассчитывают из экспериментальных значений $[B\mathfrak{A}]$ посредством соотношения

$$\mathfrak{a} = \frac{[B\mathfrak{A}]}{b\beta_1} \sim \frac{[B\mathfrak{A}]}{(B - [B\mathfrak{A}])\,\beta_1}. \tag{4-23}$$

Это значение $\mathfrak{a}$ подставляют в уравнение (4-21), чтобы получить лучшее значение $b$, которое используется затем, чтобы найти новые значения $\mathfrak{a}$ из уравнения (4-23). Процесс повторяют до тех пор, пока не достигнут сходимости. Затем можно рассчитать константы устойчивости $\beta_n$ из данных, $b$, $\mathfrak{a}$, $A$ описанными выше методами.

Этот метод довольно трудоемкий, чтобы его строго применять к любым системам, кроме простейших, и он, вероятно, редко применяется. Однако Бент и Френч [5] и Бабко и Клейнер [4] изучили комплексообразование между железом(III) и галогенид-ионами в растворах, содержащих тиоцианат-ион в качестве вспомогательного лиганда. В этих работах применялись такие низкие концентрации тиоцианат-ионов, что образовывался только первый комплекс $FeSCN^{2+}$, концентрация которого определялась спектрометрически. Однако авторы не учитывали смешанные галогенид-тиоцианатные комплексы, которые, как было показано [37], существуют в таких растворах.

**Б. Замещение лиганда**

Этот метод, введенный Фронеусом [24], применим только к системам, в которых можно измерить свободную концентрацию $\mathfrak{a}$ вспомогательного лиганда, причем $\mathfrak{a}$ заметно отличается от $\mathfrak{A}$. Тогда рассчитывается величина

$$\bar{\mathfrak{n}} = \frac{\mathfrak{A} - \mathfrak{a}}{B}. \tag{4-24}$$

Кривые $\bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{-1}(\mathfrak{a})_{A,B}$ определяются для ряда систем, каждая из которых содержит одинаковую концентрацию группы A, но разные концентрации группы B (рис. 17, *а*). Функцию $\bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{-1}(\mathfrak{a})_{A,B=0}$ получают, графически изображая зависимость $\bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{-1}$ от $B$ при

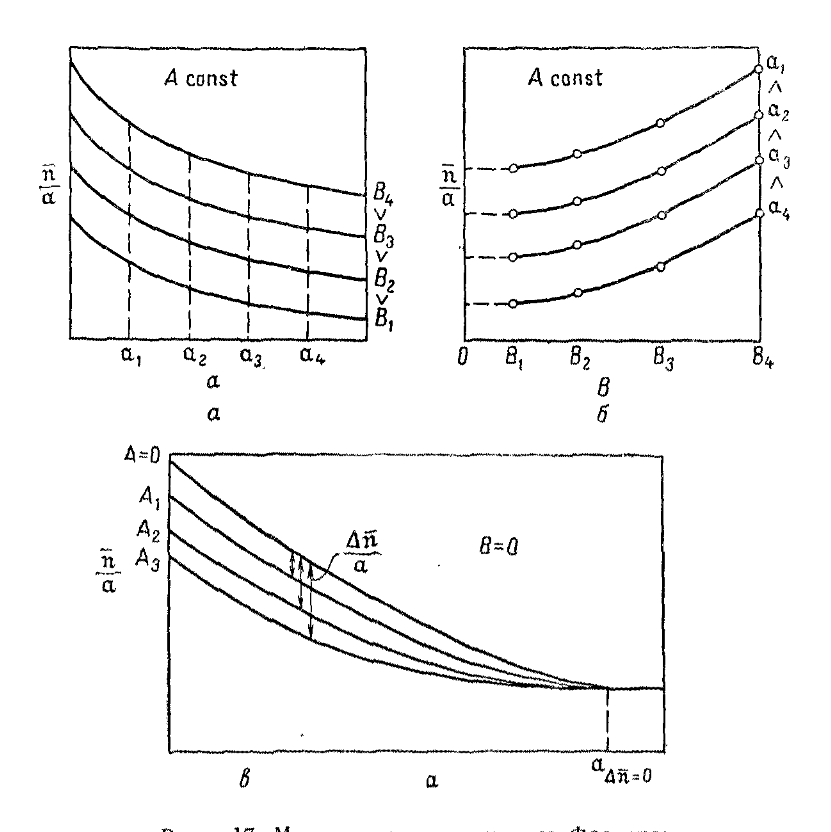



Рис. 17. Метод замещения лиганда Фронеуса.

*а* — интерполяция кривых $\bar{n}a^{-1}(a)_{A,\,B}$ для нахождения функций $\bar{n}a^{-1}(B)_{A,\,a}$; *б* — экстраполяция кривых $\bar{n}a^{-1}(B)_{A,\,a}$ к $B=0$; *в* — кривые $\bar{n}a^{-1}(a)_{A,\,B=0}$.

нескольких различных значениях $a$ (рис. 17, *б*) и экстраполируя каждую к $B=0$. В этой точке $a=A$, а также устраняется влияние полиядерных комплексов. Кривые $\bar{n}a^{-1}(a)_{A,\,B=0}$ определяются для ряда значений $A$, включая $A=0$ (см. рис. 17, *в*). Расчет ведется по полиномам

$$\sum_{1}^{N} \beta_n a^n = \exp \int_{0}^{a_{\Delta\bar{n}=0}} \left(\frac{\Delta\bar{n}}{a}\right)_{B=0} da, \qquad (4\text{-}25)$$

где $\Delta\bar{n} = (\bar{n}_{A=0} - \bar{n}_A)_{\mathfrak{a}}$. Члены $\sum\limits_1^N \beta_n \mathfrak{a}^n$ можно получить также интегрированием кривых образования $\bar{n}(\lg \mathfrak{a})_{A,\,B}$ или комбинацией обоих методов [25].

Так как верхним пределом интегрирования является значение $\mathfrak{a}$, при котором $\Delta\bar{n} = 0$, то используемые концентрации группы A и относительные значения $\beta_n$ и $\mathfrak{\beta}_n$ должны быть такими, чтобы A могло полностью заместить $\mathfrak{A}$ при подходящей концентрации.

Метод замещения лиганда использовался, чтобы определить константы устойчивости некоторых слабых комплексов. Например, ацетат-ион применялся в качестве замещающего лиганда при изучении систем сульфата меди(II) [24], сульфата [1], хлорида [2], бромида [2] и нитрата [2] уранила(VI), хлорида и сульфата [55], иодида [56] индия. Аммиак использовался в качестве замещающего лиганда для определения констант устойчивости нитритных комплексов меди(II) [25]. По сравнению с прямым методом метод замещения лиганда имеет то преимущество, что в нем учитывается образование смешанных моноядерных комплексов (гл. 18) и, вероятно, устраняется эффект полиядерных комплексов. Однако, хотя и нет необходимости рассчитывать величины $\mathfrak{\beta}_n$, для получения точных результатов требуется большое количество данных, что делает этот метод очень трудоемким.

### В. Распределение жидкость-жидкость

Константы устойчивости комплексов $BA_n$ можно найти, измеряя свойство $X_c$, которое пропорционально концентрации комплекса $B\mathfrak{A}_c$ вспомогательного лиганда. Удобной величиной для этого является коэффициент распределения $q_B$ иона B между водным раствором, содержащим A и $\mathfrak{A}$, и органическим растворителем. Если $B\mathfrak{A}_c$ — единственный распределяющийся комплекс, то полином $\sum\limits_1^N \beta_n a^n$ можно рассчитать из значений $q_B$ в отсутствие и в присутствии $a$. Знания констант устойчивости комплексов $B\mathfrak{A}_n$ не требуется при условии, что данные относятся к одинаковой концентрации вспомогательного лиганда. Это условие легко выполнить, применяя следовую концентрацию группы B и постоянную общую концентрацию $\mathfrak{A}$; если $\mathfrak{A}$ взаимодействует с протонами, то необходимо контролировать концентрацию ионов водорода. Методы расчета констант

устойчивости по $q_B(a)_a$ и факторы, управляющие выбором вспомогательного лиганда, обсуждаются в разд. 2 гл. 10.

Аналогичную методику можно применить к другим методам измерения концентрации единственной формы $B\mathfrak{A}_c$. Например, комплексы железа(II) можно было бы изучить спектрофотометрически, используя 1,10-фенантролин в качестве вспомогательного лиганда и измеряя оптическую плотность при

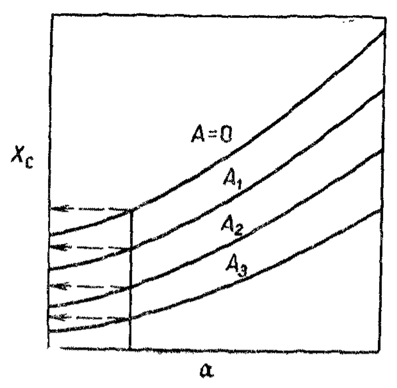



Рис. 18. Интерполяция кривых $X_c(a)_A$ для нахождения функций $X_c(A)_a$ в системах B, A, $\mathfrak{A}$, которые содержат макроконцентрации группы B.

такой длине волны, при которой все присутствующие в растворе формы, за исключением $Fe(phenan)_3^{2+}$, не поглощают свет.

Если используются макроконцентрации B, то приближение

$$a \sim \frac{\mathfrak{A}}{\sum\limits_0^S \beta_j^H h^j}$$

не выполняется и функцию $X_c(a)_a$ нужно находить интерполяцией и методом последовательных приближений. Требуется большое количество данных, так как необходимо измерять $X$ и $a$ для нескольких серий растворов, а значение $A$ в каждой серии сохранять постоянным. Значения $X_c$ при одинаковых $a$ получают графической интерполяцией зависимостей $X_c(a)_A$ (см. рис. 18). После этого можно найти полином $\sum\limits_1^N \beta_n a^n$ как функцию от $A$ и рассчитать предварительные значения констант

устойчивости. Функцию $\sum_{1}^{N} \beta_n a^n (a)$ и окончательные значения $\beta_n$ получают методом последовательных приближений (ср. гл. 3, разд. 2, А). Расчет констант устойчивости в системах, содержащих макро- или микроконцентрации группы В, значительно упрощается, если комплексы $B\mathfrak{A}_n$ отсутствуют в водной фазе (см. гл. 10, разд. 2, А).

### Г. Растворимость

Аналогичный тип конкурирующего комплексообразования в двухфазной системе имеет место при равновесии труднорастворимой соли $B\mathfrak{A}_c$ с раствором, содержащим А. Измерения растворимости $B\mathfrak{A}_c$ дают свободную концентрацию вспомогательного лиганда при условии, что известны произведение растворимости $b\mathfrak{a}^c$ и константы устойчивости $\beta_n$. Затем можно рассчитать полином $\sum_{1}^{N} \beta_n a^n$ как функцию $A$ или $a$, а константы устойчивости $\beta_n$ вычислить одним из обычных методов. Расчеты значительно упрощаются, если можно пренебречь присутствием комплексов $B\mathfrak{A}_n$ в растворе. Подробности эксперимента и методы расчета обсуждаются в разд. 1 и 3, Б гл. 9.

### Д. Комплексообразование с анионами среды

Приведенный в разд. 4, А гл. 4 метод можно применить для расчета констант устойчивости $\beta_n$ из экспериментальных данных $\bar{n}$, $A$ и $B$ для систем, в которых В образует комплексы с анионом $\mathfrak{A}$ фонового электролита [28, 40]. Степень образования системы В, А определяется выражением

$$\bar{n} = \frac{A - a}{B - b\sum^{\mathfrak{N}} \beta_n \mathfrak{A}^n} \qquad (4\text{-}26)$$

при условии, что справедливо приближение $\mathfrak{a} \sim \mathfrak{A}$. Сначала пренебрегают комплексами $B\mathfrak{A}_n$, и предварительные значения $\bar{n}$, следовательно, и константы устойчивости рассчитывают обычными методами [уравнение (3-4) и гл. 5]. Затем можно получить приближенные значения концентраций свободных ионов металла из выражения

$$b = \frac{B}{1 + \sum_{1}^{N} \beta_n a^n + \sum_{1}^{\mathfrak{N}} \beta_n \mathfrak{A}^n} \qquad (4\text{-}27)$$

при условии, что известны константы устойчивости $\beta_n$. После этого можно найти лучшие значения $\bar{n}$ из уравнения (4-26); процесс повторяют до получения сходимых результатов.

Аналогичный подход можно использовать, если ион металла B добавляется к системе в форме соли $B\mathfrak{A}_c$. С другой стороны, требуемые константы устойчивости $\beta_n$ получают экстраполяцией предварительных значений к нулевой концентрации группы $\mathfrak{A}$ [22], в этом случае не требуется знания $\beta_n$.

## 5. БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ СИСТЕМЫ

Многие системы преимущественно типа B, $\mathfrak{B}$, A или B, A, $\mathfrak{A}$ равновесно взаимодействуют с водородными или гидроксильными ионами и поэтому их более правильно рассматривать как системы B, $\mathfrak{B}$, A, H и B, A, $\mathfrak{A}$, H. Для таких систем можно использовать комбинацию методов, описанных в разд. 1 гл. 4 для систем B, A, H, и методов для систем B, $\mathfrak{B}$, A и B, A, $\mathfrak{A}$ (гл. 4, разд. 3, 4). Был описан ряд даже более сложных случаев с участием двух и более вспомогательных групп. Для определения констант устойчивости комплексов $BA_n$ обычно необходимо знать константы устойчивости всех других присутствующих форм. Конечно, значения констант должны быть определены точно при тех же самых условиях, при которых проводится конкурирующее комплексообразование. Рассмотрим несколько примеров.

Броссет и Орринг [11, 12] получили константы устойчивости фторидных комплексов алюминия, измеряя $\alpha_0$ железа(III), которое применялось в качестве вспомогательной центральной группы. Поэтому система была прежде всего типа B, $\mathfrak{B}$, A (гл. 4, разд. 3). Однако, кроме ионов алюминия, фтора, железа(III) и ионов среды, растворы содержали ионы железа(II) [таким образом, концентрацию свободных ионов железа(III) можно было измерить с помощью окислительно-восстановительного электрода], а также водородные и гидроксильные ионы. Следовательно, для определения констант устойчивости фторидных комплексов алюминия, в принципе, необходимо знать константы устойчивости следующих систем: железо(III)/фторид-ионы, ионы водорода/фторид-ионы, железо(II)/фторид-ионы, железо(III)/гидроксил-ионы и железо(II)/гидроксил-ионы. Однако практически образованием фторидных комплексов железа(II), а при высокой кислотности раствора и гидролизом железа(II) можно было пренебречь. Таким образом, понадобилось знание констант устойчивости лишь фторидных комплексов железа (III)

и протонов и константы гидроксокомплексов железа(III). С тех пор так называемый «ферри»-метод Броссета и Орринга использовали для определения констант устойчивости большого числа комплексов других ионов металлов [9, 17, 21].

Дерр и Восбург [20] использовали систему типа B, $\mathfrak{B}$, A, $\mathfrak{A}$ для определения констант устойчивости аммиакатов никеля, кадмия и магния. В растворах, содержащих аммиак (A) и исследуемый катион (B), определяли растворимость иодата серебра $\mathfrak{BA}$. Так как произведение растворимости иодата серебра и константы устойчивости ионов $AgNH_3^+$, $Ag(NH_3)_2^+$ известны, то можно рассчитать концентрацию свободного аммиака. Предполагается, что комплексы иодата серебра в растворе отсутствуют. Если $[NH_3]$ определено, можно найти функцию $\bar{n}(a)$ для аммиакатов катионов B, используя уравнения (4-14) и (4-15).

Клейнер [35] использовал системы B, $\mathfrak{B}$, A, $\mathfrak{A}$, H для изучения фторидных комплексов алюминия. В качестве вспомогательной центральной группы он применял железо(III), а вспомогательным лигандом являлся тиоцианат-ион; концентрация иона $FeSCN^{2+}$ определялась спектрофотометрически. Прибавление фторид-ионов ослабляло окраску раствора вследствие образования фторидных комплексов железа(III). Обесцвечивание происходило в меньшей степени в присутствии ионов алюминия, так как последние конкурировали с ионами железа(III), присоединяя фторид-ионы. Количественная интерпретация наблюдаемого ослабления окраски с точки зрения устойчивости фторидных комплексов алюминия требует знания концентрации водородных ионов и констант устойчивости фторидных и тиоцианатных комплексов железа(III), а также фторидных комплексов протона. Предполагалось, что комплексообразование тиоцианат-ионов с алюминием(III) и протонами мало.

Хотя конкурирующее комплексообразование, особенно с участием протонов, крайне полезно для определения констант устойчивости, лучше всего ограничить его системами, содержащими как можно меньше комплексообразующих групп. Эксперимент обычно можно спланировать так, чтобы, кроме водородных ионов, в равновесии принимала участие самое большее одна вспомогательная группа. Проведенные Клейнером и другие исследования такого типа интересны только в качестве упражнения для расчетов химического равновесия, но они не представляют ценного метода, поскольку для расчета констант требуется слишком много параметров. Во-первых, приходится

определять все эти параметры, а, во-вторых, малые ошибки в определении каждого параметра будут накапливаться, что приведет к заметной ошибке в вычисленной константе.

## 6. СИСТЕМЫ КОМПЛЕКСОВ ТИПА 1 : 1

Методы, описанные выше, применимы для изучения одной формы или серии комплексов при ступенчатом равновесии. В благоприятных случаях их можно значительно упростить. Шварценбах и его сотрудники разработали методы конкурирующих реакций для изучения комплексов 1 : 1 аминополикарбоксилатных ионов и полиаминов, которые настолько устойчивы, что можно пренебречь свободными концентрациями $b$, $\mathfrak{b}$, $a$, а тех форм, которые не присутствуют в избытке.

Рассмотрим систему B, $\mathfrak{B}$, A, которая обсуждалась в разд. 3 гл. 4. Если образуются только комплексы типа 1 : 1, то главным равновесием в растворах, содержащих точно эквимолярные концентрации B, $\mathfrak{B}$ и A, будет следующее:

$$\mathrm{B} + \mathfrak{B}\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{BA} + \mathfrak{B}. \qquad (4\text{-}28)$$

Соответствующую константу равновесия можно представить как

$$K = \frac{[\mathrm{BA}]\,\mathfrak{b}}{[\mathfrak{B}\mathrm{A}]\,b} = \frac{\beta_{\mathrm{BA}}}{\beta_{\mathfrak{B}\mathrm{A}}}.$$

Таким образом, если константу равновесия $K$ определить экспериментально, то можно рассчитать значение $\beta_{\mathrm{BA}}$ при условии, что $\beta_{\mathfrak{B}\mathrm{A}}$ известно. Знания концентрации свободного лиганда не требуется. Равновесные концентрации различных форм связаны друг с другом соотношениями баланса

$$B = [\mathrm{BA}] + b,$$
$$\mathfrak{B} = [\mathfrak{B}\mathrm{A}] + \mathfrak{b},$$
$$A = [\mathrm{BA}] + [\mathfrak{B}\mathrm{A}] + a.$$

Если центральные ионы B и $\mathfrak{B}$ находятся в избытке по сравнению с A, то свободной концентрацией лиганда можно пренебречь при условии, что комплексы BA и $\mathfrak{B}$A очень прочные. Таким образом, если измерить свободную концентрацию одной из форм или отношение концентраций двух форм, то можно найти значение $K$.

Ион меди(II) использовался в качестве вспомогательной центральной группы при изучении ряда комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты и других аминополикарбоксилатных ионов. Равновесная концентрация ионов Cu(II) определя-

лась полярографически [10, 51—54, 58]. Шмид и Релли [45] выполнили аналогичное исследование, используя ион ртути(II) в качестве вспомогательной центральной группы и определяя его концентрацию с помощью ртутного электрода.

С другой стороны, можно спектрофотометрически определять отношение концентраций комплексов, как это сделали Хьюз и Мартелл [31] на примере комплексов ЭДТА. В этом случае измеряемая величина $A_s$ зависит от значений $\alpha_1$ и $\mathfrak{a}_1$ комплексов BA и $\mathfrak{B}$A, а не от $\lg \alpha_1$ и $\lg \mathfrak{a}_1$. Так как при данной концентрации свободного лиганда величины $\alpha_1$ и $\mathfrak{a}_1$ должны быть в пределах 0,04—0,96 (см. гл. 4, разд. 3, Б), то значения $\beta_{BA}$ и $\beta_{\mathfrak{B}A}$ не должны отличаться более чем в $10^2$ раз [38].

Аналогичную реакцию с участием одной центральной группы и двух лигандов A и $\mathfrak{A}$ использовали Шварценбах и Фрейтаг [49] для изучения комплексов нитрилотриацетат-иона. 2,2′,2″-Триаминотриэтиламин (tren) применялся в качестве вспомогательного лиганда. Поскольку два лиганда взаимодействуют с разным числом ионов водорода, то реакцию можно записать в следующем виде:

$$\mathrm{BA} + \mathrm{H}_{\mathfrak{J}}\mathfrak{A} \rightleftarrows \mathrm{B}\mathfrak{A} + \mathrm{H}_J A + (\mathfrak{J} - J)\,\mathrm{H}. \qquad (4\text{-}29)$$

Константа равновесия представляет собой отношение

$$K = \frac{[\mathrm{B}\mathfrak{A}]\,[\mathrm{H}_J\mathrm{A}]\,h^{\mathfrak{J}-J}}{[\mathrm{BA}]\,[\mathrm{H}_{\mathfrak{J}}\mathfrak{A}]} = \frac{\beta_{\mathrm{B}\mathfrak{A}}\beta^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}_J\mathrm{A}}}{\beta_{\mathrm{BA}}\beta^{\mathrm{H}}_{\mathrm{H}_{\mathfrak{J}}\mathfrak{A}}}.$$

Концентрации различных форм соответственно равны

$$B = [\mathrm{BA}] + [\mathrm{B}\mathfrak{A}] + b,$$

$$A = [\mathrm{BA}] + a\sum_0^J \beta^{\mathrm{H}}_j h^j,$$

$$\mathfrak{A} = [\mathrm{B}\mathfrak{A}] + \mathfrak{a}\sum_0^{\mathfrak{J}} \beta^{\mathrm{H}}_{\mathfrak{j}} h^{\mathfrak{j}},$$

$$H = h + a\sum_0^J j\beta^{\mathrm{H}}_j h^j + \mathfrak{a}\sum_0^{\mathfrak{J}} \mathfrak{j}\beta^{\mathrm{H}}_{\mathfrak{j}} h^{\mathfrak{j}},$$

где $H$ определяется уравнением (4-3). Тогда, если $h$ измерено в зависимости от $H$, можно рассчитать значение $K$ при условии, что $B \gg b$ и что известны константы устойчивости $\beta^{\mathrm{H}}_j$ и $\beta^{\mathrm{H}}_{\mathfrak{j}}$. Затем, если значение $\beta_{\mathrm{B}\mathfrak{A}}$ также известно, можно рассчитать $\beta_{\mathrm{BA}}$.

Шварценбах и Андерегг [48] изучили систему B, $\mathfrak{B}$, A, $\mathfrak{A}$, используя ион ртути(II) в качестве вспомогательной центральной группы.

Для определения $\mathfrak{b}$ применяли ртутный электрод

$$\mathfrak{b} = bK \frac{[\mathfrak{B}\mathfrak{A}]}{[\mathrm{B}\mathfrak{A}]} = b \frac{\beta_{\mathrm{B}\mathfrak{A}} [\mathfrak{B}\mathfrak{A}]}{\beta_{\mathfrak{B}\mathfrak{A}} [\mathrm{B}\mathfrak{A}]},$$

где $K$ — константа равновесия реакции

$$\mathrm{B} + \mathfrak{B}\mathfrak{A} \rightleftarrows \mathfrak{B} + \mathrm{B}\mathfrak{A}.$$

Следовательно, потенциал ртутного электрода можно использовать для измерения свободной концентрации центральной группы B при условии, что отношение $\frac{[\mathfrak{B}\mathfrak{A}]}{[\mathrm{B}\mathfrak{A}]}$ не зависит от A для растворов, содержащих одинаковые общие концентрации $\mathrm{B}\mathfrak{B}$ и $\mathfrak{A}$. Это условие выполняется для систем, в которых $\beta_{\mathrm{BA}} \lll \beta_{\mathrm{B}\mathfrak{A}} \lll \beta_{\mathfrak{B}\mathfrak{A}} \ggg \beta_{\mathfrak{B}\mathrm{A}}$, т. е. когда можно пренебречь замещением $\mathfrak{B}$ на B и $\mathfrak{A}$ на B или A в комплексе $\mathfrak{B}\mathfrak{A}$. Если вспомогательной центральной группой являются ионы ртути(II), а вспомогательным лигандом — ионы ЭДТА, то указанными реакциями замещения в комплексе $\mathfrak{B}\mathfrak{A}$ можно пренебречь, когда B — ион металла главной подгруппы 2-й группы [марганец(II), цинк или кадмий], а A — карбонат- или карбоксильный ион. Этот метод использовался для расчета свободной концентрации ионов магния в оксалатных растворах и, следовательно, для расчета $\beta_{\mathrm{BA}}$ в системах оксалата магния [48]. Аналогичный способ связан с использованием гидроксильного иона в качестве вспомогательного лиганда [3].

Система B, $\mathfrak{B}$, A, $\mathfrak{A}$, H впервые была разработана Шварценбахом и Акерманом [46] и затем широко использовалась для изучения комплексов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). Согласно этой методике, заметные концентрации комплексов со вспомогательным лигандом должен образовывать только один из центральных ионов. Это требование было удовлетворено в ряде работ по комплексонатам редкоземельных ионов [54, 58] при использовании ионов Cu(II) в качестве вспомогательной центральной группы и tren — в качестве вспомогательного лиганда. Следовательно, реакция описывается уравнением

$$\mathrm{B} + \mathfrak{B}\mathrm{A} + \mathrm{H}_{\mathfrak{J}}\mathfrak{A} \rightleftarrows \mathrm{BA} + \mathfrak{B}\mathfrak{A} + \mathfrak{J}\mathrm{H} \quad (4\text{-}30)$$

и ее константа равновесия имеет следующий вид:

$$K = \frac{[\mathrm{BA}] [\mathfrak{B}\mathfrak{A}] h^{\mathfrak{J}}}{b [\mathfrak{B}\mathrm{A}] [\mathrm{H}_{\mathfrak{J}}\mathfrak{A}]} = \frac{\beta_{\mathrm{BA}} \beta_{\mathfrak{B}\mathfrak{A}}}{\beta_{\mathfrak{B}\mathrm{A}} \beta_{\mathfrak{J}}^{\mathrm{H}}}.$$

При тех условиях, которые применялись в этих работах, можно было предположить, что весь комплексон A связан с тем

или другим центральным ионом, а весь tren связан с ионами Cu(II) или находится в форме $H_3\mathfrak{A}$. В этом случае выражения баланса очень просты:

$$B = b + [BA],$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{b} + [\mathfrak{B}A] + [\mathfrak{B}\mathfrak{A}] = [\mathfrak{B}A] + \mathfrak{b}\left(1 + \frac{\beta_{\mathfrak{B}\mathfrak{A}}[H_3\mathfrak{A}]}{h^3\beta_3^H}\right),$$

$$A = [BA] + [\mathfrak{B}A],$$

$$\mathfrak{A} = [\mathfrak{B}\mathfrak{A}] + [H_3\mathfrak{A}],$$

$$H = h + 3[H_3\mathfrak{A}].$$

Если $H$ известно [уравнение (4-3)], а $h$ измерено, то значение $K$ можно рассчитать при условии, что значения $\beta_{\mathfrak{B}\mathfrak{A}}$ и $\beta_3^H$ также известны. Кроме того, если известно еще и значение $\beta_{\mathfrak{B}A}$, то можно рассчитать $\beta_{BA}$. Если центральная группа B и tren образуют комплексы, то вспомогательными центральными группами должны быть ионы таких металлов, как кальций, лантан, марганец(II), железо(II) или свинец, которые имеют малую тенденцию к образованию комплексов с полиаминами [3, 15, 46, 49, 50].

Конкурирующие реакции, описанные выше, полезны, в частности, для изучения комплексонатов. Так как последние имеют несколько донорных групп, то обычно они образуют комплексы типа 1 : 1 настолько устойчивые, что невозможно определить концентрацию свободного лиганда обычными методами (см. стр. 62). Вспомогательные соединения следует по возможности выбирать таким образом, чтобы константы равновесия $K$ были порядка единицы. Если этого нельзя достичь, то концентрации реагентов следует подбирать так, чтобы все формы, участвующие в равновесиях (4-28), (4-29), (4-30), присутствовали в заметных концентрациях.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1151 (1951).
2. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1271 (1951).
3. Anderegg G., Nägeli P., Müller F., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **42**, 827 (1959).
4. Бабко А. К., Клейнер К. Е., ЖОХ, **17**, 1259 (1947).
5. Bent H. E., French C. L., J. Am. Chem. Soc., **63**, 568 (1941).
6. Biedermann G., Arkiv Kemi, **5**, 441 (1953).
7. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
8. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I: Organic Ligands, Chemical Society, London, 1957.

9. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part II: Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1958.
10. Bril K., Krumholz P., J. Phys. Chem., **57**, 874 (1953).
11. Brosset C., Elektrokemisk och röntgenkristallografisk undersökning av komplexa aluminiumfluorider, Esselte, Stockholm, 1942.
12. Brosset C., Orring J., Svensk Kem. Tidskr., **55**, 101 (1943).
13. Cabani S., Scrocco E., Ann. chim. (Rome), **48**, 99 (1958).
14. Calvin M., Wilson K. W., J. Am. Chem. Soc., **67**, 2003 (1945).
15. Chaberek S., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1477 (1955).
16. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
17. Connick R. E., Paul A. D., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2069 (1958).
18. Cook E. H., Taft R. W., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6103 (1952).
19. Dawson H. M., J. Chem. Soc., **95**, 870 (1909).
20. Derr P. F., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2408 (1943).
21. Dodgen H. W., Rollefson G. K., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2600 (1949).
22. Droll H. A., Block B. P., Fernelius W. C., J. Phys. Chem., **61**, 1000 (1957).
23. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
24. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **4**, 72 (1950).
25. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **5**, 139 (1951).
26. Gross R. J., Gryder J. W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3695 (1955).
27. Hastings A. B., McLean F. C., Eichelberger L., Hall J. L., da Costa E., J. Biol. Chem., **107**, 351 (1934)
28. Hearne J. A., White A. G., J. Chem. Soc., **1957**, 2168.
29. Hearon J. Z., Gilbert J. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2594 (1955).
30. Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **6**, 1 (1953).
31. Hughes V. L., Martell A. E., J. Phys. Chem., **57**, 694 (1953).
32. Indelli A., Ann. chim. (Rome), **48**, 345 (1958).
33. Irving H. M., Cabell M. J., Mellor D. H., J. Chem. Soc., **1953**, 3417.
34. Irving H., Mellor D. H., J. Chem. Soc., **1955**, 3457.
35. Клейнер К. Е., ЖОХ, **20**, 1747 (1950); Chem. Abstr., **45**, 1454 (1951).
36. Leden I., Acta Chem. Scand., **6**, 971 (1952).
37. Lister M. W., Rivington D. E., Canad. J. Chem., **33**, 1603 (1955).
38. Martell A. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 239 (1955).
39. Martin D. L., Rossotti F. J. C., Proc. Chem. Soc., **1959**, 60.
40. Prue J. E., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **33**, 963 (1950).
41. Reilley C. N., Holloway J. H., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2917 (1959).
42. Reilley C. N., Schmid R. W., J. Elisha Mitchell Sci. Soc., **73**, 279 (1957).
43. Ringbom A., Eriksson L., Acta Chem. Scand., **7**, 1105 (1953).
44. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V., J. Chem. Soc., **1958**, 392.
45. Schmid R. W., Reilley C. N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5513 (1956).
46. Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. Chim. Acta, **32**, 1543 (1949).
47. Schwarzenbach G., Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **37**, 1289 (1954).
48. Schwarzenbach G., Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **40**, 1773 (1957).
49. Schwarzenbach G., Freitag E., Helv. Chim. Acta, **34**, 1492 (1951).
50. Schwarzenbach G., Freitag E., Helv. Chim. Acta, **34**, 1503 (1951).

51. Schwarzenbach G., Gut R., Helv. Chim. Acta, **39**, 1589 (1956).
52. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
53. Schwarzenbach G., Sandera J., Helv. Chim. Acta, **36**, 1089 (1953).
54. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 34 (1956).
55. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 20 (1954).
56. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 50 (1954).
57. Uusitalo E., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A**, № 87 (1957).
58. Wheelwright E. J., Spedding F. H., Schwarzenbach G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4196 (1953).

# ГЛАВА 5

# РАСЧЕТ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИЗ ФУНКЦИЙ $\bar{n}(a)$ И $\alpha_c(a)$

Как было показано, образование моноядерных комплексов в системе можно выразить, пользуясь понятиями $\bar{n}$ (среднего числа лигандов A, связанных с центральной группой B) или $\alpha_c$ (доли центральной группы в форме комплекса $BA_c$). Если измеряется концентрация свободной центральной группы $b$, то отношение $b/B$ дает значение $\alpha_0$. Экспериментальные методы определения $\bar{n}$ и $\alpha_c$ в зависимости от концентрации свободного лиганда даны в гл. 3 и 4. Предполагается, что коэффициенты активности всех форм можно сохранять постоянными, так что закон действия масс справедлив в концентрационном выражении.

При известных $\bar{n}$ и $\alpha_c$ остается еще проблема определения различных стехиометрических констант устойчивости $\beta_n$. Поскольку для моноядерных комплексов как $\bar{n}$, так и $\alpha_c$ являются функциями только переменной $a$ и констант $\beta_n$, то $N$ уравнений

$$\bar{n} = \frac{\sum_0^N n\beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n} \qquad (5\text{-}1)$$

или

$$\alpha_c = \frac{\beta_c a^c}{\sum_0^N \beta_n a^n} \qquad (5\text{-}2)$$

можно, в принципе, решить относительно $N$ значений $\beta_n$ [4, 5, 17, 45]. В идеальном случае имеется в распоряжении $m > N$ наборов значений $\bar{n}$, $a$ или $\alpha_c$, $a$, тогда можно решить $m!/N!(m-N)!$ наборов уравнений, чтобы использовать все данные. Конечно, без электронной вычислительной машины такие расчеты были бы очень трудоемки. Кроме того, поскольку уравнения, по-видимому, могут быть несовместны вследствие малых экспериментальных ошибок, то уравнения, составленные для близких значений $\bar{n}$, $a$ или $\alpha_c$, $a$ часто непригодны. Выбор наилуч-

ших значений констант и установление действительных пределов ошибок часто представляют довольно трудную задачу [4, 21].

Эту проблему можно в значительной мере преодолеть, используя цифровую вычислительную машину [31, 55]. Например, комбинация уравнений (3-4) и (5-1) дает новые уравнения

$$\sum_{0}^{N} (A - a - nB)\beta_n a^n = 0,$$

которые можно решить методом наименьших квадратов и определить $\beta_n$ и их стандартные отклонения. В качестве исходных данных используют экспериментальные значения $a$, $A$, $B$ и стандартное отклонение величин $a$ [55]. Для определения констант устойчивости можно использовать также измерения $\alpha_c$, $a$ и стандартные отклонения одного из этих параметров [31, 55]; для нахождения константы устойчивости и константы распределения применялся аналогичный способ в экстракционном варианте [45а, 55]. Вероятно, расчеты такого рода будут интенсивно использоваться, когда вычислительные машины получат широкое распространение. Быстрота является их несомненным преимуществом, в частности, для систем, в которых образуется несколько комплексов. Кроме того, они более объективны, чем графические методы расчета констант устойчивости, хотя личное суждение все еще сказывается при усреднении и в установлении вероятных ошибок экспериментальных величин.

При отсутствии вычислительной машины прямое решение уравнения (5-1) или (5-2) лучше ограничить системами, в которых образуется только первый комплекс (гл. 5, разд. 1). Графические методы более предпочтительны, чем непосредственное вычисление с настольной счетной машиной, поскольку они позволяют рассматривать одновременно взаимодействие нескольких величин. Лучше всего, чтобы выбранные оси были простыми функциями экспериментальных величин $\alpha_c$, $a$ и $\bar{n}$, $a$, чтобы было легко заметить влияние экспериментальных ошибок [13, 50]. Желательно, чтобы экспериментальные точки находились близко друг от друга, а сглаженных кривых по возможности следует избегать. Таким образом, использованный метод должен давать четкое указание о пределах ошибок в полученных константах.

Силлен [50] рассмотрел имеющиеся общие графические методы определения ряда неизвестных параметров из экспериментальных данных для случая, когда известно теоретическое соотношение между этими параметрами и экспериментальными переменными. Приложение некоторых из этих методов к данным

$\bar{n}$, $a$ и $\alpha_c$, $a$ для различных систем будет обсуждаться ниже. В некоторых случаях можно получить только грубые значения $\beta_n$, а затем их следует улучшить методом последовательных приближений.

Грайдер [15] рекомендовал проверять полученные значения констант устойчивости подстановкой их в детерминат, выведенный из уравнений (5-1) или (5-2). Однако оказалось более удобно использовать эти значения для перерасчета исходной функции [21, 40, 44, 50]. Даже если оказывается, что экспериментальные и расчетные функции удовлетворительно согласуются, следует тщательно проверить, не описываются ли экспериментальные данные с таким же успехом другим набором констант устойчивости (см. гл. 5, разд. 4, Е) [50].

Выбор метода расчета констант устойчивости зависит от числа образующихся комплексов. Например, если измерения выполнены при таких концентрациях свободного лиганда, что присутствует только один комплекс BA, то можно определить только первую константу устойчивости $\beta_1$; ясно, что, невозможно рассчитать константы устойчивости высших комплексов на основании данных, полученных при условиях, в которых эти комплексы не существуют. Иногда можно найти число образующихся комплексов из формы кривой образования $\bar{n}(\lg a)$. В случаях, когда нельзя измерить значения $\bar{n}$, $a$ кривую образования можно получить из данных $\alpha_c$, $a$, используя соотношение (ср. гл. 3, разд. 2, А)

$$\frac{d \lg \alpha_c}{d \lg a} = c - \bar{n}. \qquad (5\text{-}3)$$

Если кривая образования имеет предельное значение при $\bar{n}=N$, можно предположить, что присутствует высший комплекс $BA_N$ *. Однако часто невозможно увеличить свободную концентрацию лиганда до такого значения, когда $\bar{n}$ становится постоянным; в этом случае кривая образования непосредственно не указывает на число присутствующих комплексов. Например, если максимальное полученное значение $\bar{n}$ немного больше единицы, то наивысшим комплексом является, по меньшей мере, $BA_2$. Для того чтобы выяснить, образуются ли другие формы, необходим более подробный анализ. Однако если кривая образования достигает значений $\bar{n}$, близких к 2, без какого-либо уменьшения наклона, то должны образовываться комплексы с $n \geqslant 3$.

* В дальнейшем $N$ всегда будет обозначать максимальное в условиях эксперимента $\bar{n}$, а не число лигандов в насыщенном комплексе.

Сначала наиболее удобно предполагать, что образуются низшие из возможных комплексов. Так, если нет указаний, что образуются более высокие формы, чем $BA_2$, то значения $\beta_1$ и $\beta_2$ можно рассчитать одним из методов, описанных в разд. 2 гл. 5, для систем, в которых сосуществуют только первые два комплекса. Эти константы должны давать удовлетворительное объяснение экспериментальных данных при условии, что высшие комплексы, такие, как $BA_3$, отсутствуют.

Если в заметных концентрациях присутствуют другие комплексы, кроме $BA$ и $BA_2$, то подстановка рассчитанных значений $\beta_1$ и $\beta_2$ в уравнения (5-1) или (5-2) будет давать значения $\bar{n}(a)$ или $\alpha_c(a)$, отклоняющиеся от экспериментальных данных, особенно при высоких концентрациях свободного лиганда. В этом случае значения $\beta_1$, $\beta_2$ и $\beta_3$ должны быть рассчитаны одним из методов, описанных в разд. 3 гл. 5. Если найдено, что образуется больше трех комплексов, то следует использовать один из методов, описанных в разд. 4 гл. 5. Тогда значение $n$ для наивысшего из присутствующих комплексов является максимальным значением $n$, при котором $\beta_n$ заметно больше нуля; например, если образуются только первые четыре комплекса, то $\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$ и $\beta_4>0$, но $\beta_n\sim 0$ для $n\geqslant 5$.

## 1. СИСТЕМЫ, В КОТОРЫХ $N=1$

Если образуется только один комплекс, то уравнения (5-1) и (5-2) принимают следующий вид:

$$\bar{n}=\frac{\beta_1 a}{1+\beta_1 a} \qquad (5\text{-}4)$$

и

$$\alpha_c=\frac{\beta_c a^c}{1+\beta_1 a}, \qquad (5\text{-}5)$$

где $c=0$ или 1.

Таким образом, в системах этого типа $\bar{n}$ тождественно $\alpha_1$, и методы, описанные ниже для расчета $\beta_1$ по данным $\alpha_1$, $a$, в равной мере применимы к данным $\bar{n}$, $a$.

### А. Прямой расчет

Так как уравнение (5-5) можно записать в форме

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a}=\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)\,a}=\beta_1, \qquad (5\text{-}6)$$

то $\beta_1$ можно рассчитать для каждой точки ($\alpha_0$, $a$) или ($\alpha_1$, $a$). Затем берут среднее значение $\beta_1$.

### Б. Линейное решение уравнения (5-6)

Среднее значение $\beta_1$ удобно находить из графиков линейных зависимостей. Например, зависимости $(1-\alpha_0)/\alpha_0$ или $\alpha_1/(1-\alpha_1)$ от $a$ являются прямыми линиями с наклоном $\beta_1$ и проходящими через начало координат. Можно использовать логарифмическую шкалу, чтобы получить зависимость $\lg(1-\alpha_0)/\alpha_0$ или $\lg\alpha_1/(1-\alpha_1)$ от $\lg a$, которая на графике

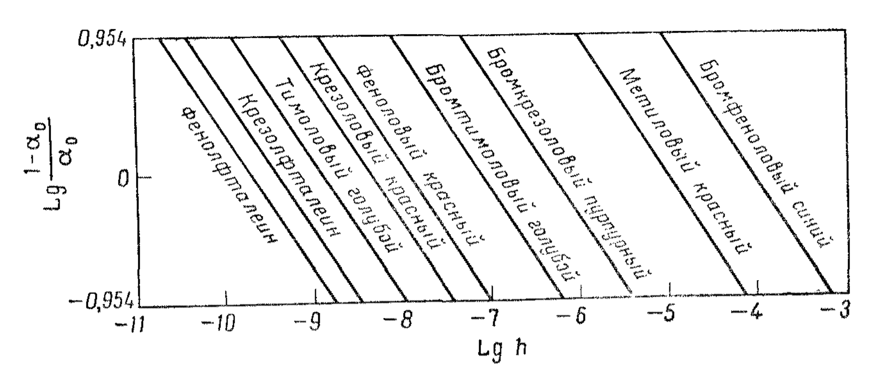



Рис. 19. Зависимость $\lg(1-\alpha_0)/\alpha_0$ от $\lg h$ для некоторых моноосновных кислот [30].

выглядит прямой линией с единичным тангенсом угла наклона и отсекающей на оси отрезок, равный $\lg\beta_1$.

Логарифмическая форма уравнения (5-6) впервые введена Хассельбальхом [16] в 1917 г., зависимости $\lg(1-\alpha_0)/\alpha_0$ от pH были даны Мак-Клендоном [30] в 1922 г. для демонстрации рабочих областей pH ряда моноосновных индикаторов (рис. 19).

### В. Подбор и совмещение кривой

Точными формами уравнения (5-5) являются

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+\beta_1 a} = \frac{1}{1+\mathbf{a}}, \tag{5-7}$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 a}{1+\beta_1 a} = \frac{\mathbf{a}}{1+\mathbf{a}}, \tag{5-8}$$

где $\mathbf{a}=\beta_1 a$. Таким образом, $\alpha_0$ и $\alpha_1$ являются функциями только нормализованной переменной $\mathbf{a}$, и форма кривых $\alpha_0(\lg \mathbf{a})$ и $\alpha_1(\lg \mathbf{a})$ единая. Кроме того, так как

$$\lg \mathbf{a} = \lg a + \lg \beta_1,$$

то значение $\lg \beta_1$ можно получить из пересечения экспериментальной кривой $\alpha_c(\lg a)$ с осью $\lg a$. Кривую $\alpha_c(\lg \mathbf{a})$ можно рассчитать из уравнений (5-7) или (5-8) и перемещать вдоль

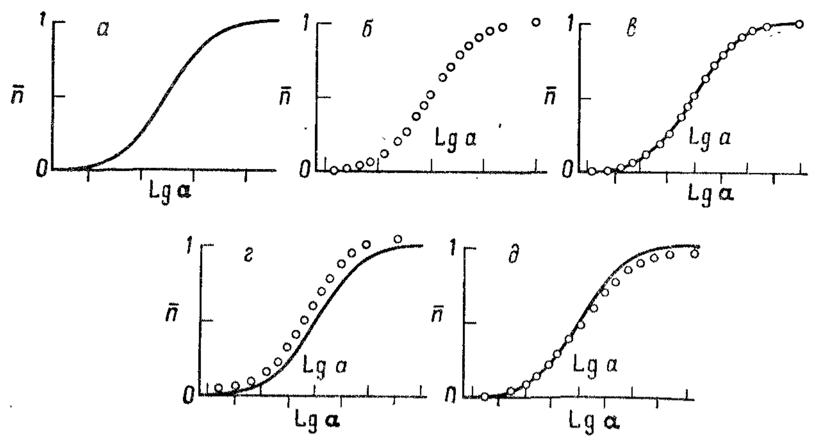



Рис. 20. Кривые образования комплекса ВА [50].

*а* — зависимость $\bar{n}$ от $\lg \mathbf{a}$ [уравнение (5-8)]; *б* — предполагаемая зависимость $\bar{n}(\lg a)$; *в* — наилучшее совмещение кривых *а* и *б*; *г* — влияние систематической ошибки в определении *A*; *д* — влияние систематической ошибки в определении отношения *A*/*B*.

абсциссы до наилучшего совпадения с экспериментальными значениями (см. рис. 20) [50, 51]. Тогда

$$\lg \beta_1 = -\lg a_0,$$

где $\lg a_0$ — экспериментальное значение $\lg a$, которое совпадает с точкой $\lg \mathbf{a} = 0$. Если значения $\alpha_c$ получены в широкой концентрационной области (например, при потенциометрическом определении свободных ионов металла), то данные удобно нанести на график в форме $\lg \alpha_c(\lg a)$ и сравнить с нормализованной кривой $\lg \alpha_c(\lg \mathbf{a})$.

Этот метод описан в 1926 г. Симмсом [51], который использовал бумажный шаблон формы кривой, рассчитанной по уравнению (5-8), для определения констант диссоциации кислот. Аналогичная методика, согласно которой экспериментальные данные подгоняют к нормализованной кривой, была впоследствии рекомендована также Силленом [50].

## Г. Выбор метода

Если ординатой являются $\alpha_0$ или $\alpha_1$, а не $(1-\alpha_0)/\alpha_0$ или $\alpha_1(1-\alpha_1)$, то экспериментальные ошибки в $\alpha_c$ более легко заметить (см. рис. 20) и по возможности скорректировать [50].

Более того, поскольку изменение $\bar{n}$ от 0,01 до 0,99 соответствует изменению концентрации свободного лиганда в $10^4$ раз, то в качестве абсциссы более удобно выбрать $\lg a$, а не $a$. Поэтому лучше определять $\beta_1$ методом подгонки данных $\alpha_c(\lg a)$ или

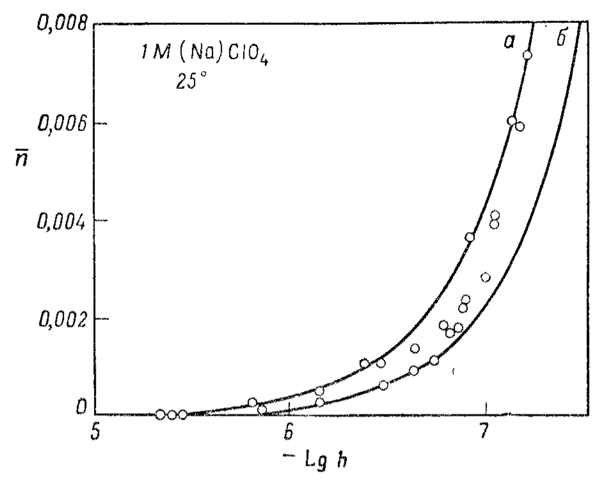



Рис. 21. Зависимость степени комплексообразования железа(II) с гидроксильными ионами от $\lg h$ [18].

*а* — кривая рассчитана для $\lg \varkappa_1 = -9{,}35$; *б* — кривая для $\lg \varkappa_1 = -9{,}60$, где $\varkappa_1$ — первая константа гидролиза (см. гл. 1, разд. 1).

$\lg \alpha_c(\lg a)$ к нормализованной кривой. Пределы ошибок в константах получают из максимально допустимого горизонтального смещения нормализованной кривой от наилучшего положения (рис. 21).

В принципе, измерения $\alpha_c$ или $\bar{n}$ следовало бы выполнять в широкой области концентрации свободного лиганда, но это не всегда возможно, особенно, если комплекс или очень прочный, или очень слабый, или лишь слабо растворим в данной среде. Однако если образуется только один комплекс, то для расчета константы устойчивости можно использовать любой из описанных выше методов, даже по измерениям, выполненным в очень ограниченной области $a$, при условии, что эти измерения достаточно точные. Пределы ошибок в полученных при этом константах будут, естественно, больше, чем для измерения в широком диапазоне концентраций свободного лиганда. На рис. 21 показаны данные $\bar{n}$, $a$ для образования комплекса $FeOH^+$. Значения $\bar{n}$ выше 0,008 нельзя было получить вследствие осаждения гидроокиси железа(II) [18].

## 2. СИСТЕМЫ, В КОТОРЫХ N = 2

Если образуются только два первых комплекса, то уравнения (5-1) и (5-2) принимают следующий вид:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 a + 2\beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2}, \qquad (5\text{-}9)$$

$$\alpha_c = \frac{\beta_c a^c}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2}, \qquad (5\text{-}10)$$

где $c=0$, 1 или 2. Значения $\beta_1$ и $\beta_2$ можно получить решением уравнений (см. стр. 108) или одним из трех основных типов графического метода, описанных ниже.

### А. Методы исключения неизвестного

Уравнения (5-9) и (5-10) можно записать в форме [39, 47—50, 52]

$$yp_1 + xp_2 = 1, \qquad (5\text{-}11)$$

где переменные $x$ и $y$ являются функциями $\alpha_c$ и $a$ или $\bar{n}$ и $a$, а параметры $p_1$ и $p_2$ связаны с константами устойчивости. Для каждой из функций $\alpha_c(a)$ и $\bar{n}(a)$ существует шесть возможных преобразований, соответствующих $p_1=\beta_1$, $1/\beta_1$, $\beta_2$, $1/\beta_2$, $\beta_1/\beta_2$ и $\beta_2/\beta_1$. Таким образом, для функции $\alpha_0(a)$ уравнение (5-11) принимает одну из следующих форм:

$$\frac{\alpha_0 a}{1-\alpha_0}\beta_1 + \frac{\alpha_0 a^2}{1-\alpha_0}\beta_2 = 1, \qquad (5\text{-}12)$$

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a}\frac{1}{\beta_1} - a\frac{\beta_2}{\beta_1} = 1, \qquad (5\text{-}13)$$

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a^2}\frac{1}{\beta_2} - \frac{1}{a}\frac{\beta_1}{\beta_2} = 1. \qquad (5\text{-}14)$$

Три других преобразования можно легко получить перестановкой значений $x$ и $y$ в приведенных выше уравнениях. Аналогичное преобразование уравнения (5-9) приводит к равенствам

$$\frac{(1-\bar{n})\,a}{\bar{n}}\beta_1 + \frac{(2-\bar{n})\,a^2}{\bar{n}}\beta_2 = 1, \qquad (5\text{-}15)$$

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a}\frac{1}{\beta_1} + \frac{(\bar{n}-2)\,a}{(1-\bar{n})}\frac{\beta_2}{\beta_1} = 1, \qquad (5\text{-}16)$$

$$\frac{\bar{n}}{(2-\bar{n})\,a^2}\frac{1}{\beta_2} + \frac{\bar{n}-1}{(2-\bar{n})\,a}\frac{\beta_1}{\beta_2} = 1, \qquad (5\text{-}17)$$

*Таблица 5-1*

**Приведение уравнений (5-9) и (5-10) к виду $yp_1 + yp_2 = 1$**
(Значения $x$ и $y$ взаимозаменяемые)

| Параметр | | Функция | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha_0(a)$ | | $\alpha_1(a)$ | | $\alpha_2(a)$ | | $\bar{n}(a)$ | |
| $p_1$ | $p_2$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ | $y$ | $x$ |
| $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\frac{\alpha_0 a}{1-\alpha_0}$ | $\frac{\alpha_0 a^2}{1-\alpha_0}$ | $\frac{(1-\alpha_1)a}{\alpha_1}$ | $-a^2$ | $-a$ | $\frac{(1-\alpha_2)a}{\alpha_2}$ | $\frac{(1-\bar{n})a}{\bar{n}}$ | $\frac{(2-\bar{n})a^2}{\bar{n}}$ |
| $\beta_1^{-1}$ | $\beta_1^{-1}\beta_2$ | $\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a}$ | $-a$ | $\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)a}$ | $\frac{\alpha_1 a}{1-\alpha_1}$ | $-\frac{1}{a}$ | $\frac{(1-\alpha_2)a}{\alpha_2}$ | $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a}$ | $\frac{(\bar{n}-2)a}{1-\bar{n}}$ |
| $\beta_2^{-1}$ | $\beta_1\beta_2^{-1}$ | $\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a^2}$ | $-\frac{1}{a}$ | $-\frac{1}{a^2}$ | $\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1 a}$ | $\frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)a^2}$ | $\frac{\alpha_2}{(1-\alpha_2)a}$ | $\frac{\bar{n}}{(2-\bar{n})a^2}$ | $\frac{\bar{n}-1}{(2-\bar{n})a}$ |

где значения $x$ и $y$ по-прежнему перестановочны. В табл. 5-1 приведены возможные значения $x$ и $y$ для четырех функций $\alpha_0(a)$, $\alpha_1(a)$, $\alpha_2(a)$ и $\bar{n}(a)$.

Значения констант устойчивости можно получить следующим образом. Каждая пара экспериментальных значений ($\alpha_c$, $a$) или ($\bar{n}$, $a$) используется для расчета пары значений ($y$, $x$),

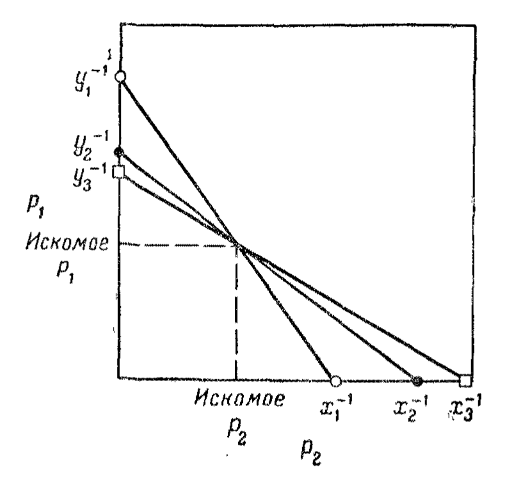



Рис. 22. Расчет констант устойчивости методом исключения неизвестного с помощью зависимости $p_1$ от $p_2$.

которые подставляются в уравнение (5-11), чтобы получить линейное соотношение $p_1(p_2)_{x,\,y}$ между $p_1$ и $p_2$. Эту функцию легко построить, проводя прямую линию через две точки ($y^{-1}$, 0) и (0, $x^{-1}$). Так как $p_1$ и $p_2$ постоянные, то для всех значений $x$ и $y$ должна существовать точная пара значений ($p_1$, $p_2$), т. е. все линии $p_1(p_2)_{x,\,y}$ должны пересекаться в точке ($p_1$, $p_2$) (см. рис. 22). Однако практически [39, 47—49] все линии пересекаются не точно в одной точке, а в некоторой области, которая указывает область допустимых значений констант устойчивости (рис. 23).

Силлен [50] подчеркнул, что экспериментальные значения $x$ и $y$ можно также использовать для расчета функции $p_2(x)_{p_1}$ при нескольких фиксированных значениях $p_1$. Так как $p_1$ и $p_2$ постоянные, то точное значение $p_1$ можно получить методом подбора и совмещения кривых, причем оно должно быть таким, чтобы при этом значение $p_2$ не зависело от $x$, т. е. функция $p_2(x)_{p_1}$ изображалась бы горизонтальной линией (см. рис. 24). Хотя это неудобный метод для определения точных значений

$\frac{10^{-10}(1-\bar{n})}{(\bar{n}-2)a}$

0,1 M KCl
20°

1
0
−1
−2
−3
−6 −4 −2 0 2

$\frac{10^{-3}(1-\bar{n})a}{\bar{n}}$

Рис. 23. Расчет констант устойчивости для системы медь (II) — *транс*-диаминоциклогексан по уравнению (5-16) методом исключения неизвестного [48].

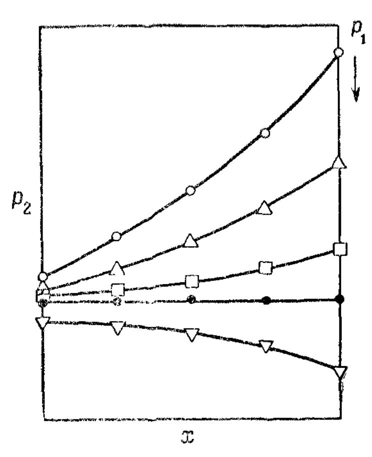



Рис. 24. Расчет констант устойчивости методом исключения неизвестного с использованием зависимости $p_2(x)_{p_1}$ [50].

констант устойчивости, он имеет то преимущество, что показывает любые систематические ошибки в данной области $x$ [50]. Поэтому лучше всего пользоваться теми преобразованиями, для

которых $x$ является некоторой простой функцией концентрации свободного лиганда (см. табл. 5-1).

### Б. Линейные зависимости

Уравнение (5-11) можно представить в виде

$$y = -\frac{p_2}{p_1}x + \frac{1}{p_1}. \qquad (5\text{-}18)$$

Зависимость $y$ от $x$ является прямой линией с наклоном $-p_2/p_1$ и пересечением оси в точке $1/p_1$. Из шести преобразо-

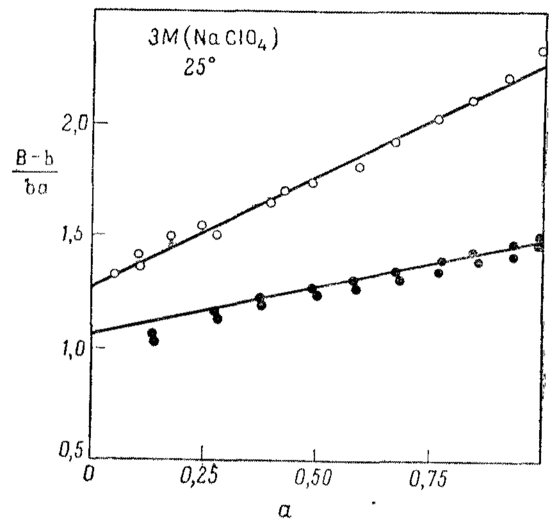



Рис. 25. Зависимость $(B-b)/ba$ от $a$ для нитратных комплексов ртути [19].

○ ртуть(II); ● ртуть(I).

ваний, приведенных в табл. 5-1, для каждой функции $\alpha_c(a)$ существуют четыре [см. уравнения (5-13) и (5-14)] преобразования, для которых $y$ или $x$ являются только функциями $a$, независимыми от $\alpha_c$. Расчеты для этих случаев более просты, чем для случаев, в которых переменные $x$ и $y$ являются более сложными функциями $\alpha_c$ и $a$. Например, из уравнения (5-13) получаем

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} = \beta_1 + \beta_2 a, \qquad (5\text{-}19)$$

и зависимость $(1-\alpha_0)/\alpha_0 a$ от $a$ является прямой с отрезком, отсеченным ею на оси, равным $\beta_1$, и наклоном $\beta_2$ [37].

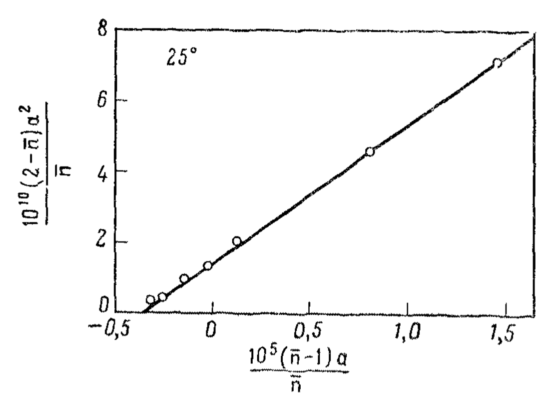



Рис. 26. Расчет $\beta_1$ и $\beta_2$ для адипиновой кислоты по уравнению (5-15) [53].

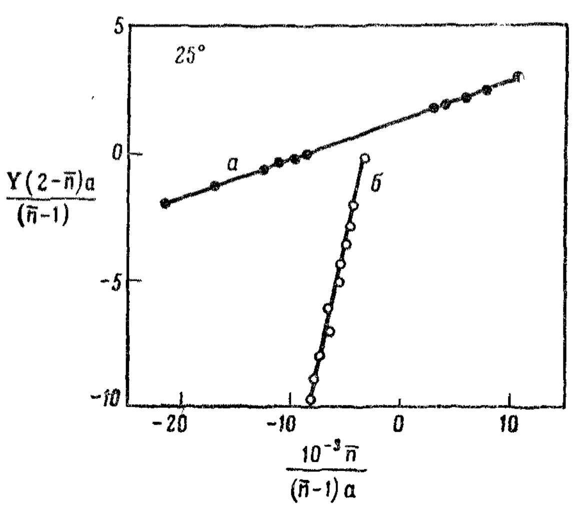



Рис. 27. Расчет констант устойчивости комплексов кобальта(II) по уравнению (5-16) [6].

*а* — глицилпролин, $Y=10^{-3}$; *б* — N-диметилглицин, $Y=3\cdot10^{-2}$.

Так как

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a}=\frac{B-b}{ba}, \tag{5-20}$$

то уравнение (5-19) представляет собой частный случай в общем методе Ледена для определения констант устойчивости последовательной экстраполяцией (см. гл. 5, разд. 4, В). Зависимости этого типа для нитратных комплексов ртути(I) и ртути(II) показаны на рис. 25 [19].

В отношении функции $\bar{n}(a)$, однако, все возможные выражения для $x$ и $y$ содержат $\bar{n}$ и $a$ (см. табл. 5-1). Например, Спикман [53] и Гале и Линч [14] получили $1/\beta_2$ как пересечение с осью ординат, а $\beta_1/\beta_2$ — как наклон графической зависимости $(2-\bar{n})a^2/\bar{n}$ от $(\bar{n}-1)a/\bar{n}$ [ср. уравнение (5-15) и рис. 26]. Ирвинг и Россотти [21] получили значения $\beta_1$ и $\beta_2$ соответственно из пересечения с осью ординат и из наклона графической зависимости $\bar{n}/(1-\bar{n})a$ от $(\bar{n}-2)a/(1-\bar{n})$ [ср. уравнение (5-16) и рис. 27].

### В. Подбор и совмещение кривой

*Нормализованы обе переменные.* Из табл. 5-1 видно, что для функций $\alpha_c(a)$ и некоторых значений $p_1$, член $x$ отрицателен и является только функцией $a$. В этих случаях

$$x=-a^i,$$

где $i=2,1,-1$ или $-2$. Уравнение (5-11) можно записать в такой форме:

$$yp_1=1+p_2a^i \tag{5-21}$$

или

$$\mathbf{y}=1+\mathbf{a}^i, \tag{5-22}$$

где $\mathbf{a}$ и $\mathbf{y}$ — нормализованные переменные,

$$\mathbf{y}=p_1y, \tag{5-23}$$

$$\mathbf{a}=p_2^{1/i}a. \tag{5-24}$$

Таким образом, для данного значения $i$ форма кривой $\lg y(\lg a)$ является единой; ее положение относительно оси $\lg y$ определяется значением $\lg p_1$, а на оси $\lg a$ — значением $\lg p_2$. Нормализованную кривую $\lg \mathbf{y}(\lg \mathbf{a})$, рассчитанную для подходящего значения $i$, можно передвигать параллельно осям графика с экспериментальными данными $\lg y(\lg a)$. Значения

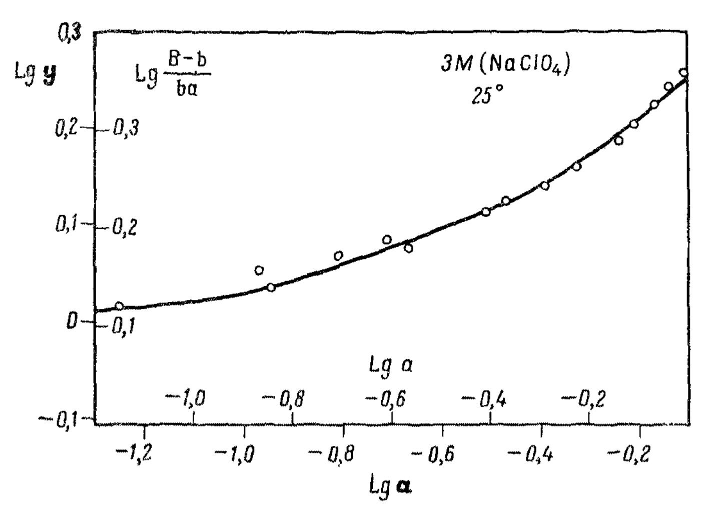



Рис. 28. Экспериментальная зависимость $\lg(B-b)/ba$ от $\lg a$ для системы нитратных комплексов ртути(II), нанесенная на нормализованную кривую $\lg y(\lg a)$ [см. уравнение (5-22)] [19].

параметров определяются выражениями

$$\lg y_0 = -\lg p_1,$$

$$\lg a_0 = -\frac{1}{i}\lg p_2,$$

где $\lg y_0$, $\lg a_0$ — экспериментальные координаты, соответствующие нормализованной кривой в положении наилучшего совпадения [50]. Допустимое вертикальное и горизонтальное смещение начала координат нормализованной кривой дает соответственно пределы ошибок для значений $\lg p_1$ и $(\lg p_2)/i$. Зависимость $(B-b)/ba = \lg(1-\alpha_0)/\alpha_0 a$ от $\lg a$ для нитратных комплексов ртути(II) показана на рис. 28.

Так как условие $x = -a^i$ неприменимо ни к одному из преобразований уравнения (5-9), этот метод нельзя использовать для определения констант устойчивости из данных $\bar{n}$, $a$.

*Нормализована одна переменная.* Уравнение (5-10) можно записать в форме

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + R\mathrm{a} + \mathrm{a}^2}, \qquad (5\text{-}25)$$

$$\alpha_1 = \frac{R\mathrm{a}}{1 + R\mathrm{a} + \mathrm{a}^2}, \qquad (5\text{-}26)$$

$$\alpha_2 = \frac{\mathrm{a}^2}{1 + R\mathrm{a} + \mathrm{a}^2}, \qquad (5\text{-}27)$$

где $\mathrm{a} = a\beta_2^{1/2}$ и $R = \beta_1/\beta_2^{1/2} = (K_1/K_2)^{1/2}$. Таким образом, в общем случае

$$\alpha_c = \frac{R^{c(N-c)}\mathrm{a}^c}{1 + R\mathrm{a} + \mathrm{a}^2}. \tag{5-28}$$

Аналогично из уравнения (5-9)

$$\bar{n} = \frac{R\mathrm{a} + 2\mathrm{a}^2}{1 + R\mathrm{a} + \mathrm{a}^2}. \tag{5-29}$$

Следовательно, форма кривых $\alpha_c(\lg a)$ и $\bar{n}(\lg a)$ не является единой, а зависит от значения параметра $R$. Положение кривых

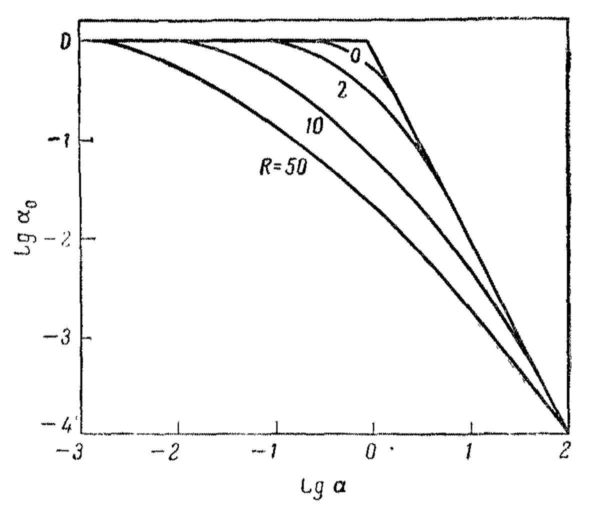



Рис. 29. Семейство нормализованных кривых $\lg \alpha_0 (\lg \mathrm{a})_R$, рассчитанных по уравнению (5-25) [50].

относительно оси $\lg a$ определяется полной константой устойчивости $\beta_N$. Для ряда значений $R$ можно рассчитать семейство нормализованных кривых $y'(\lg \mathrm{a})_R$, где $y' = \alpha_c$, $\lg \alpha_c$ или $\bar{n}$, используя уравнение (5-28) или (5-29). На рис. 29 и 30 соответственно показаны два наиболее часто используемых семейства кривых $\lg \alpha_0(\lg \mathrm{a})$ и $\bar{n}(\lg \mathrm{a})$. Семейство нормализованных кривых перемещают вдоль оси $\lg a$ графической экспериментальной зависимости $y'(\lg a)$ до получения наилучшего совпадения [50]. Требуемым значением $R$ является то, при котором нормализованная и экспериментальная кривые имеют одинаковую форму;

значения $\beta_2$ определяются выражением

$$\lg a_0 = -\frac{1}{2}\lg \beta_2,$$

где $\lg a_0$ — экспериментальное значение абсциссы, которое совпадает с $\lg \mathrm{a} = 0$. Предельные значения ошибок для значений $\beta_2$ по-прежнему находят из допустимого горизонтального смещения начала координат нормализованной кривой. Так как

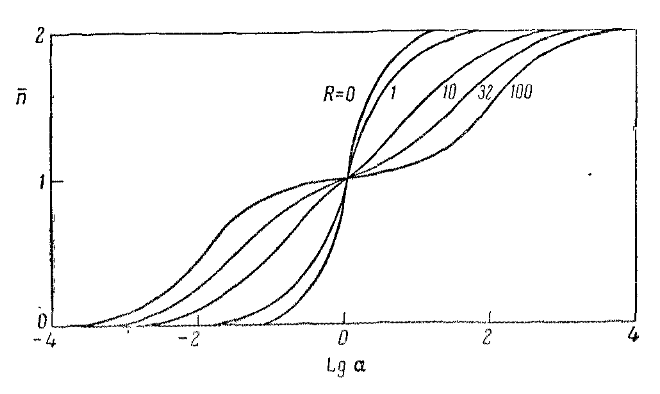



Рис. 30. Семейство нормализованных кривых $\bar{n}(\lg \mathrm{a})_R$, рассчитанных по уравнению (5-29) [50].

было бы очень трудно рассчитать семейство кривых $y'(\lg \mathrm{a})_R$ для бесконечного ряда значений $R$, то можно получить приближенное значение методом подбора и совмещения кривых; затем это значение уточняют, например, с помощью одного из методов, описанных ниже.

### Г. Методы определения параметра $R = \beta_1/\beta_2^{1/2}$

Для определения отношения $K_1/K_2$ двух ступенчатых констант устойчивости, которое является квадратом параметра $R$ в уравнениях (5-28) и (5-29), используют несколько методов.

*Метод фактора рассеяния для данных $\bar{n}$, а.* Я. Бьеррум [3] определяет для систем с $N=2$ фактор рассеяния как величину

$$\mathscr{X} = \frac{\frac{1}{2}\beta_1}{\beta_2^{1/2}} = \frac{1}{2}R.$$

Значение фактора рассеяния можно определить из соотношения

$$\mathrm{D} = \frac{-2{,}303}{1+\mathscr{X}}, \qquad (5\text{-}30)$$

где **D** — наклон $d\bar{n}/d\lg a$ кривой образования в средней точке $\bar{n}=1$. Этот метод применим только в том случае, если $\mathcal{X}$ находится между $10^3$ и $10^{-2}$, поскольку **D** стремится к нулю при очень больших значениях $\mathcal{X}$ и **D** становится равным —2,303 при очень малых $\mathcal{X}$. При проведении плавной кривой через экспериментальные точки, а также при нахождении ее средней точки трудно избежать значительных ошибок [21].

*Метод поправочного члена для данных $\bar{n}$, $a$.* Ирвинг и Россотти [21] показали, что для систем с $N=2$ кривая образования $\bar{n}(\lg a)$ симметрична относительно средней точки. Если точки $(1+d,\ \lg a_{1+d})$ и $(1-d,\ \lg a_{1-d})$ расположены симметрично относительно точки $\bar{n}=1$, то

$$\Delta \lg a_d = \lg a_{1+d} - \lg a_{1-d} = 2\lg R - 2\mathbf{C}, \qquad (5\text{-}31)$$

где **C** — *поправочный член*

$$\mathbf{C} = \frac{2(1-d)}{d + [d^2 + 4(1-d^2)/R^2]^{\frac{1}{2}}}. \qquad (5\text{-}32)$$

Семейства кривых $\Delta\lg a(\mathbf{C})_d$ для девяти значений $d$ и широкой области значений $R$ показаны на рис. 31, из которого легко получить значение **C**, соответствующее измеренному значению $\Delta\lg a_d$. Величину $\lg R$ можно рассчитать по уравнению (5-31), зная $\Delta\lg a_d$ и **C**. Однако константы устойчивости можно рассчитать более просто из соотношений

$$\lg \beta_1 = \mathbf{C} - \lg a_{1-d} \qquad (5\text{-}33)$$

и

$$\lg \beta_2 - \lg \beta_1 = \mathbf{C} - \lg a_{1+d}$$

или

$$\lg \beta_2 = -(\lg a_{1-d} + \lg a_{1+d}) = -2\lg a_{\bar{n}=1}. \qquad (5\text{-}34)$$

Значения констант устойчивости получают для ряда значений $d$, а затем находят среднее. Ван Уитерт, Фернелиус и Дуглас [56] использовали этот метод для одного значения $d$ (а именно $d = {}^1/_2$).

Прием, аналогичный методу поправочного члена, гораздо раньше был описан Симмсом [51], который рассчитал приближенные значения констант диссоциации двухосновной кислоты, предполагая, что она ведет себя подобно смеси двух одноосновных кислот. Точные значения констант диссоциации были получены умножением приближенных значений на множитель, зависящий от отношения констант. Такой же прием использовал Михаэлис [32] для расчета констант «образования» семихинонов на основе измерений окислительно-восстановительного потенциала.

В методе поправочного члена используется гораздо больше экспериментальных данных, чем в методе фактора рассеяния, и он применим для всех значений $R$. Однако этот метод также требует проведения плавной кривой через экспериментальные

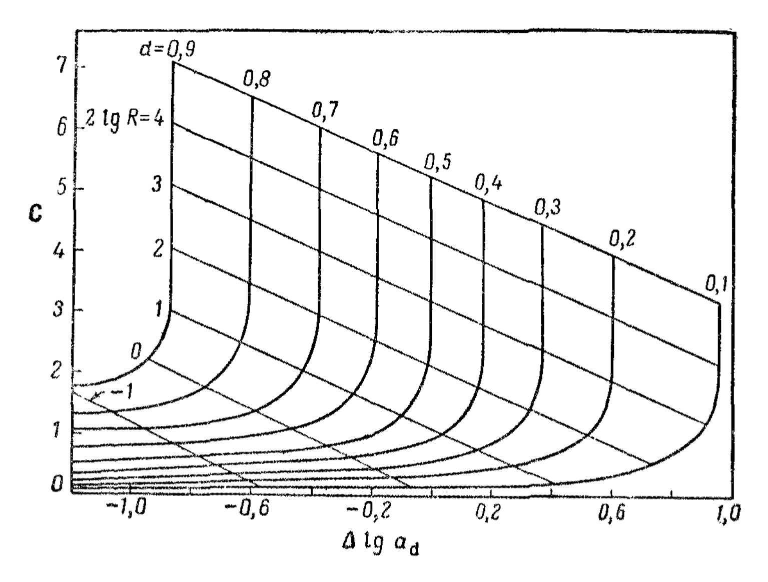



Рис. 31. Зависимость величины поправочного члена C от $\Delta \lg a_d$ [21].

данные, нанесенные на график, и, так как всю кривую образования нельзя рассмотреть одновременно, метод не дает возможности установить пределы ошибок в константах устойчивости.

*Метод Дирссена и Силлена* [7] *для данных* $\alpha_c$, $a$. На основании уравнения (5-28) асимптоты к нормализованной кривой $\lg \alpha_c(\lg a)$ описываются выражениями

$$\lim_{a \to 0} \begin{cases} \lg \alpha_0 = 0, \\ \lg \alpha_1 = \lg R + \lg a, \\ \lg \alpha_2 = 2 \lg a, \end{cases} \tag{5-35а}$$

$$\lim_{a \to \infty} \begin{cases} \lg \alpha_0 = -2 \lg a, \\ \lg \alpha_1 = \lg R - \lg a, \\ \lg \alpha_2 = 0. \end{cases} \tag{5-35б}$$

Поэтому для $c=0$ или $c=2$ асимптоты пересекаются в точке ($\lg \alpha_c'' = 0$, $\lg \mathrm{a} = 0$), т. е. в начале координат семейства нормализованных кривых. Если $c=1$, то координаты точки пересечения равны $\lg \alpha_1'' = \lg R$ и $\lg \mathrm{a} = 0$; в этом случае значение $R$ можно рассчитать из ординаты точки пересечения асимптот к той нормализованной кривой, которая имеет одинаковую форму с кривой экспериментальной зависимости.

Для каждого значения $c$ точка пересечения лежит при $\lg \mathrm{a}=0$, и соответствующие значения $\lg \alpha_c$ можно рассчитать из уравнений (5-35а) и (5-35б). Если $\mathrm{a}=1$, то

$$\lg \alpha_0 = -\lg(2+R),$$
$$\lg \alpha_1 = \lg R - \lg(2+R),$$
$$\lg \alpha_2 = -\lg(2+R)$$

и расстояние по вертикали от точки пересечения асимптот экспериментальных зависимостей определяется выражением

$$\left(\lg \alpha_c'' - \lg \alpha_c\right)_{\mathrm{a}=1} = \lg(2+R) \tag{5-36}$$

независимо от значения $c$. Таким образом, если асимптоты экспериментальной функции $\lg \alpha_c(\lg a)$ совмещены с асимптотами нормализованной кривой $\lg \alpha_c(\lg \mathrm{a})$, то искомое значение $R$ можно рассчитать из уравнения (5-36).

*Метод проекций* [43, 44]. Значения $\beta_2$ и $R$ можно легко найти сравнением экспериментальной функции $y'(\lg a)$, где $y'=\bar{n}$, $\alpha_c$ или $\lg \alpha_c$, в форме отдельных проекций участков с семейством теоретических кривых $R(\lg \mathrm{a})_{y'}$.

Экспериментальные данные $y'(\lg a)$ наносят на график, используя ту же шкалу абсциссы, что и для семейства кривых $R(\lg \mathrm{a})_{y'}$. Для каждого значения $y'$, использованного для расчета теоретических кривых, отмечают на оси $\lg a$ соответствующее значение $\lg a$ с учетом экспериментальных погрешностей в этой величине (рис. 32, *а*). Затем участки проекций $(\lg a)_{y'}$ экспериментальной функции $y'(\lg a)$ совмещают с семейством кривых $R(\lg \mathrm{a})_{y'}$, передвигая их параллельно оси $\lg \mathrm{a}$ таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение всех рассматриваемых значений $y'$ (рис. 32, *б*). Величины $R$ получают из ординаты, соответствующей положению наилучшего совпадения полосок проекций с теоретическими кривыми. Максимальные пределы ошибок в этом значении можно найти из вертикального расстояния, на которое можно сдвигать полосы проекций, в то время как рассчитанные значения $(\lg \mathrm{a})_{y'}$ остаются в пределах экспериментальных погрешностей. Значение $\beta_2$ по-прежнему

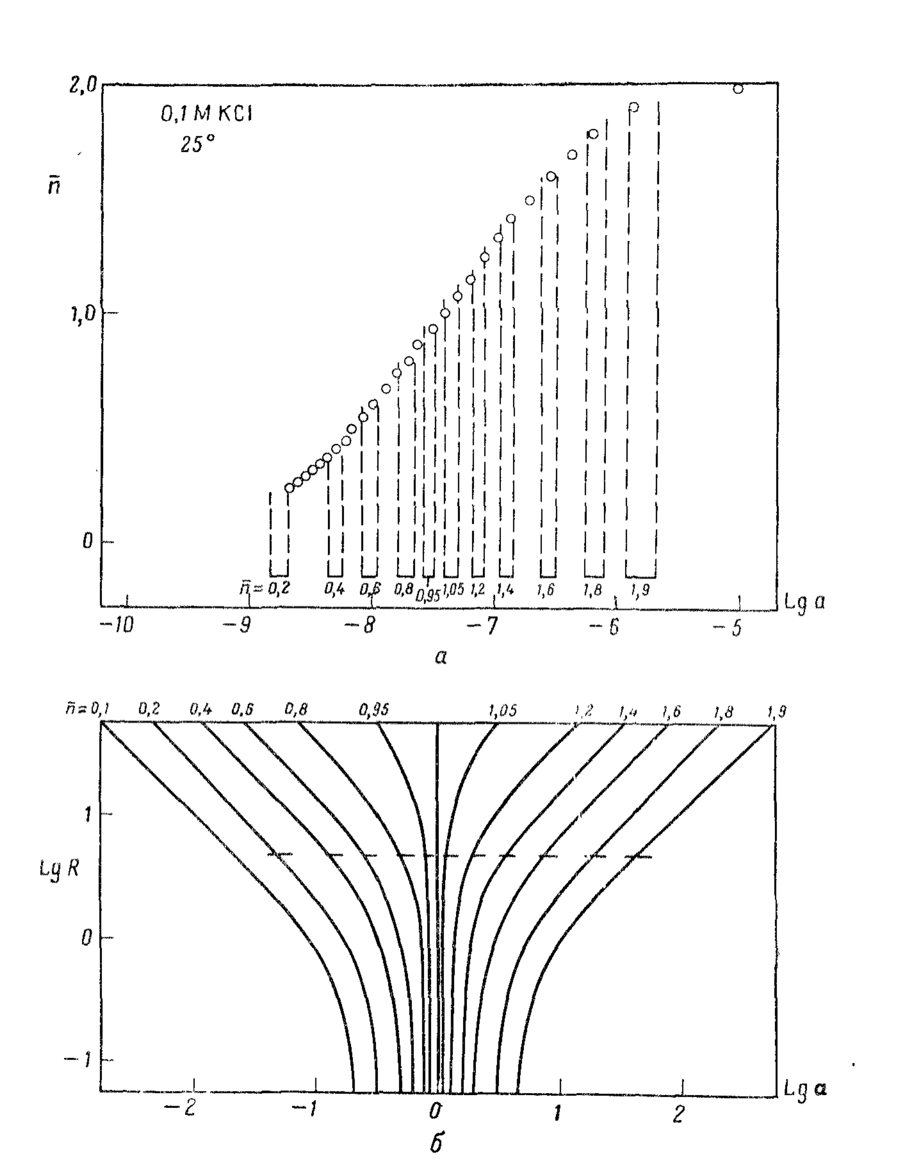



Рис. 32. Метод проекций [43а].

*а* — кривая образования $\bar{n}$ (lg *a*) и участки проекций $(\lg a)_{\bar{n}}$ для системы медь(II) — глицинат-ион; *б* — участки проекций, нанесенные на семейство нормализованных кривых lg *R* $(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}}$ в положении, соответствующем $\lg \beta_2 = 14{,}90$ и $\lg K_1/K_2 = 1{,}34$.

определяется уравнением

$$\lg a_0 = -\frac{1}{2}\lg \beta_2,$$

причем $\lg a_0$ находится из точки пересечения оси $R$ (т. е. $\lg \mathbf{a}=0$) с полоской проекции. Максимальная ошибка в $^1/_2 \lg \beta_2$ находится из допустимого горизонтального смещения полоски. Если имеющиеся данные лежат в очень узкой области $y'$, то в этой области нужно рассчитать ряд дополнительных кривых $R(\lg \mathbf{a})_{y'}$. Значение $R$ находят, как описано выше, а значение $\beta_2$ получают продолжением полосок проекций до точки пересечения с линией $\lg \mathbf{a}=0$.

Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет обрабатывать большое количество данных одновременно и дает возможность оценить пределы ошибок в значениях $\beta_2$ и $R$. Если приготовлен подходящий набор нормализованных кривых $R(\lg \mathbf{a})_{y'}$, то использовать его для расчета можно легко и быстро. Поэтому метод проекций — это один из наиболее надежных и удобных методов определения параметра $R$. Однако для него необходимо большое количество измерений.

## Д. Выбор метода

Выбор наиболее пригодного графического метода для определения констант устойчивости в системах с $N=2$ зависит главным образом от удобства шкалы, легкости нахождения экспериментальных ошибок и надежности определения пределов погрешностей в вычисленных константах.

Так как измерения часто проводятся в широкой области концентрации свободного лиганда, то методы, в которых оси $a$ нелогарифмические (исключения неизвестного и метод линейных зависимостей), менее удобны, чем методы, использующие нормализованные кривые с логарифмическими шкалами по одной или по двум осям. Однако линейные зависимости, содержащие простые функции, довольно удобны в тех случаях, когда измерения сделаны в узком интервале свободной концентрации лиганда [см. уравнения (5-19), и (5-20), рис. 25].

Если нужно отыскать случайные и систематические ошибки и скорректировать их, то ордината и абсцисса должны быть простыми функциями экспериментальных данных [50]. Наиболее удобные для этой цели зависимости ($\bar{n}$, $\alpha_c$ или $\lg \alpha_c$ от $\lg a$) можно сравнить с подходящим семейством нормализованных кривых (гл. 5, разд. 2, В); однако этим методом не легко определить точное значение $R$ и, следовательно, $\beta_1$.

В противоположность этому, по-видимому, наиболее сложными функциями экспериментальных измерений являются те,

которые используются для обработки данных $\bar{n}$, $a$ методами исключения неизвестных или линейных зависимостей. В таких случаях определение ошибок наиболее трудно. Кроме того, малая аналитическая ошибка может вызвать самые различные эффекты в различных частях кривой. Например, малые ошибки для значений $\bar{n}$ в области $\bar{n} \sim 1$ дадут такие большие ошибки в $\bar{n}/(1-\bar{n})$ и $(2-\bar{n})/(1-\bar{n})$, что точки в этой области придется отбросить, если использовать уравнение (5-16) [21]. Аналогично, точки в области $\bar{n} \sim 0$ и $\bar{n} \sim 2$ нельзя использовать в уравнениях (5-15) и (5-17) соответственно. Несколько менее сложные функции используются при обработке данных $\alpha_c$, $a$ методом исключения неизвестного или методом линейных зависимостей при условии, что одна из осей является только функцией $a$ (табл. 5-1). Однако переменные, используемые для этих зависимостей и для расчета констант устойчивости посредством кривых, в которых обе оси нормализованы, гораздо более сложные, чем функции для одной нормализованной абсциссы.

Вероятно, наилучшим вариантом является комбинация двух методов. Данные $y'$, $a$, где $y' = \bar{n}$, $\alpha_c$ или $\lg \alpha_c$, прежде всего наносят на график в форме $y'(\lg a)$, чтобы можно было обнаружить ошибочные точки и скорректировать систематическую ошибку. Если экспериментальные точки удовлетворительно совпадают с подходящим семейством теоретических кривых $y'(\lg a)_K$, то точные значения констант устойчивости можно рассчитать другим методом. Данные $\bar{n}$, $a$ лучше всего представить в виде проекций $(\lg a)_{\bar{n}}$ и сравнить с семейством нормализованных кривых $R(\lg \mathrm{a})_{\bar{n}}$. Данные $\alpha_c$, $a$ можно обработать или методом проекций, или изобразить графически в форме $\lg y(\lg a)$ и сравнить с кривой $\lg \mathrm{y}(\lg \mathrm{a})$, у которой обе переменные нормализованы [ср. уравнение (5-22)]. Последний метод более предпочтителен, так как каждая экспериментальная точка обрабатывается одновременно. Однако метод проекций требует гораздо меньше расчетов, если имеется набор соответствующих теоретических кривых. Оба метода очень удобны и позволяют установить пределы ошибок в константах устойчивости.

## 3. СИСТЕМЫ С $N = 3$

### А. Данные $\alpha_c$, $a$

Если образуются только три первых комплекса, то уравнение (5-2) выглядит следующим образом:

$$f_c = \frac{(1-\alpha_c)\, a^c}{\alpha_c} = \frac{\sum_0^3 \beta_n a^n - \beta_c a^c}{\beta_c}. \qquad (5\text{-}37)$$

Таким образом, $f_c$ является простым полиномом относительно $a$, и уравнение (5-37) можно переписать, введя две нормализованные переменные

$$\mathbf{f}_c = \beta_c f_c \qquad \text{для } 0 < c \leqslant 3,$$
$$\mathbf{a} = \begin{cases} \beta_3^{1/3} a & \text{для } c = 1 \text{ или } 2, \\ \beta_2^{1/2} a & \text{для } c = 3 \end{cases}$$

и параметр $R$, который связан с константами устойчивости и определяет форму экспериментальной функции $\lg f_c(\lg a)$. Следовательно, значения констант устойчивости можно получить сравнением экспериментальных данных $\lg f_c$, $\lg a$ с семейством нормализованных кривых $\lg \mathbf{f}_c\ (\lg \mathbf{a})_R$ [50]. Например, если $c=1$, то уравнение (5-37) принимает следующий вид:

$$f_1 = \frac{(1-\alpha_1)\,a}{\alpha_1} = \frac{1+\beta_2 a^2 + \beta_3 a^3}{\beta_1}, \tag{5-38}$$

откуда

$$\mathbf{f}_1 = f_1\beta_1 = 1 + R\mathbf{a}^2 + \mathbf{a}^3, \tag{5-39}$$

где $\mathbf{a} = a\beta_3^{1/3}$, $R = \beta_2\beta_3^{-2/3}$. Семейство нормализованных кривых $\lg \mathbf{f}_1(\lg \mathbf{a})_R$ можно рассчитать из уравнения (5-39) и затем перемещать его по экспериментальной графической зависимости $\lg f_1(\lg a)$ параллельно осям до получения наилучшего совпадения. Значения $\beta_1$ и $\beta_3$ определяются выражениями

$$\lg (f_1)_0 = -\lg \beta_1, \qquad \lg a_0 = -\frac{1}{3}\lg \beta_3,$$

где $\lg (f_1)_0$, $\lg a_0$ — экспериментальные координаты, совпадающие с началом координат нормализованных кривых. Максимальные пределы ошибок в параметрах определяются допустимыми вертикальным и горизонтальным смещениями начала координат нормализованных кривых. Искомым значением $R$ является то, при котором нормализованная кривая совпадает по форме с кривой экспериментальной зависимости. Если данные достаточно точные, то значение $R$ можно также рассчитать [50] из вертикального расстояния $[\lg f_1 - \lg (f_1)_0]$ от экспериментальной функции до точки $[\lg (f_1)_0,\ \lg a_0]$; в этой точке $\lg \mathbf{a}=0$, откуда $\mathbf{a} = 1$. Таким образом, из уравнения (5-39) получаем

$$[\lg f_1 - \lg (f_1)_0]_{\mathbf{a}=1} = \lg (2+R). \tag{5-40}$$

В некоторых случаях удобно использовать $\lg f_c a^{-1}$ или $\lg f_c a^{-2}$ в качестве экспериментальной ординаты вместо $\lg f_c$. Например, при $c=0$

$$f_0' = f_0 a^{-1} = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2, \tag{5-41}$$

$$\mathbf{f}_0' = f_0 a^{-1}\beta_1^{-1} = 1 + \beta_1^{-1}\beta_2 a + \beta_1^{-1}\beta_3 a^2 = 1 + R\mathbf{a} + \mathbf{a}^2, \tag{5-42}$$

где в этом случае $\mathbf{a} = a\beta_1^{-1/2}\beta_3^{1/2}$ и $R = \beta_1^{-1/2}\beta_2\beta_3^{-1/2}$. Значения параметров можно определить сравнением экспериментальных данных в форме $\lg f_0'(\lg a)$ с семейством нормализованных кривых $\lg \mathbf{f}_0'(\lg \mathbf{a})_R$, рассчитанных по уравнению (5-42).

### Б. Данные $\bar{n}$, $a$

Хотя уравнение (5-1) нельзя преобразовать так, чтобы получить простой полином только относительно $a$ [ср. уравнение (5-37)], сумму $\sum_0^N \beta_n a^n$ можно найти из данных $\bar{n}$, $a$, используя соотношение Фронеуса (3-7) [11, 12]:

$$\sum_0^N \beta_n a^n = \exp \int_0^a \frac{\bar{n}}{a} da = \exp \int_0^a \bar{n}\, d \ln a. \qquad (5\text{-}43)$$

Вычерчивают наилучшую плавную кривую через экспериментальные данные $\bar{n}a^{-1}(a)$ или $\bar{n}(\lg a)$ и интегрируют графически. Остаток интегральной кривой определяют в предположении, что при очень низких концентрациях $a$ преобладает первый комплекс BA [44]. Тогда из уравнений (5-4) и (5-43)

$$\lim_{a \to 0} \exp \int_0^a \frac{\bar{n}}{a} da = \frac{1}{1-\bar{n}}. \qquad (5\text{-}44)$$

Если $N=3$, то значения констант устойчивости могут быть получены из функции,

$$\left(\sum_0^N \beta_n a^n - 1\right) a^{-1} = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2,$$

как описано выше для уравнения (5-41). Так как константы получают из плавной кривой, то их следует проверить расчетом из других кривых, которые можно провести через эти же экспериментальные данные. Полученные отклонения дают пределы ошибок [50].

### В. Выбор метода

Системы с $N=3$ можно рассчитывать любым из методов, описанных в следующем разделе. Однако описанные выше методы подбора и совмещения кривых, по-видимому, более предпочтительны, так как они допускают обработку всех данных одновременно.

## 4. СИСТЕМЫ С $N > 3$

Выше было показано, что с помощью двухмерной графической обработки данных $\bar{n}$, $a$ или $\alpha_c$, $a$ можно получить одновременно не более чем три константы устойчивости. Если образуется большее число комплексов, то значения констант устойчивости можно получить одним из методов, описанных ниже, и, если необходимо, улучшить их последовательным приближением.

### А. Комплексы различной устойчивости

Экспериментальные данные часто можно разделить на несколько частей так, чтобы каждая из них приближенно описывалась тремя или меньшим числом констант устойчивости [21, 50]. Предварительные значения констант в этом случае получают, применяя к каждой области данных один из методов, описанных выше, и улучшая полученные значения методом последовательных приближений.

Рассмотрим обработку данных $\alpha_0$, $a$ для системы с $N=6$. Из уравнения (5-2) следует

$$\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2 + \beta_4 a^3 + \beta_5 a^4 + \beta_6 a^5. \qquad (5\text{-}45)$$

Если отношение $K_3/K_4 = \beta_3^2/\beta_2\beta_4$ не слишком мало (скажем, $>10^{2,5}$), то довольно точные значения $\beta_1$, $\beta_2$ и $\beta_3$ можно получить из данных при низких концентрациях свободного лиганда, пренебрегая последними тремя членами в уравнении (5-45) и сравнивая экспериментальную зависимость $\lg[(1-\alpha_0)/\alpha_0 a]$ от $\lg a$ с семейством нормализованных кривых $\lg f_0'(\lg a)_R$, как описано в разд. 3, А гл. 5. Затем, так как

$$\lg\left[\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} - (\beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2)\right] - 3\lg a = \lg(\beta_4 + \beta_5 a + \beta_6 a^2), \qquad (5\text{-}46)$$

значения $\beta_4$, $\beta_5$ и $\beta_6$ получают аналогично из графика зависимости левой части уравнения (5-46) от $\lg a$, используя данные при высоких концентрациях свободного лиганда. Затем эти значения можно ввести в уравнение (5-46) для получения более точных значений первых констант устойчивости с помощью соотношения

$$\lg\left[\frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} - (\beta_4 a^3 + \beta_5 a^4 + \beta_6 a^5)\right] = \lg(\beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2).$$

Константы устойчивости можно уточнять методом последовательных приближений, используя уравнения (5-45) и (5-46), до

получения сходимости результатов [29]. Подобные методы нетрудно подыскать и для обработки данных $\bar{n}$, $a$.

Если комплексообразование происходит в двух полностью разделенных областях, то есть если отношение $K_t/K_{t+1} = \beta_t^2/\beta_{t-1}\beta_{t+1} \geqslant 10^4$, то значения $\beta_n$ в области $0 \leqslant n \leqslant t$ можно получить совершенно независимо от значений в области $t+1 \leqslant n \leqslant N$. В таких случаях нет необходимости уточнять константы

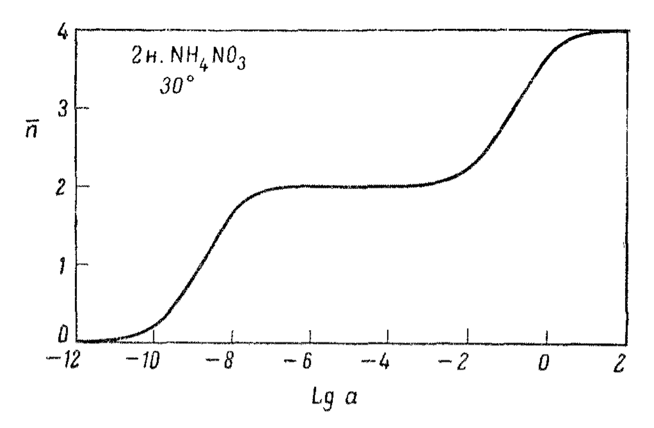



Рис. 33. Кривая образования для системы ртуть (II) — аммиак [3].

последовательным приближением. Например, анион 8-оксихинолина может присоединять один или два протона, но соответствующие константы устойчивости настолько различаются ($\beta_1^H = 10^{9,85}$, $\beta_2^H = 10^{14,85}$ при 20° и $\mu = 0,1$ $M$ [20]), что $K_1/K_2 = 10^{4,85}$ и две формы $A^-$ и $H_2A^+$ никогда не могут сосуществовать в сравнимых концентрациях. Поэтому значения $\beta_1^H$ и $\beta_2^H$ можно рассчитать любым из методов, описанных для систем с $N = 1$ (гл. 5, разд. 1). Многие комплексы 2 : 1 ртути (II) также устойчивы в очень широком диапазоне концентрации свободного лиганда. Кривая образования комплексной системы ртуть (II) — аммиак показана на рис. 33 [3]. Для этих комплексов $K_2/K_3 \sim 10^{8,7}$, и образование ионов $Hg(NH_3)^{2+}$ и $Hg(NH_3)_2^{2+}$ в области $10^{-10} < [NH_3] < 10^{-8}$ происходит совершенно независимо от образования высших комплексов в области $10^{-2} < [NH_3] < 10^0$. Каждую область можно обработать одним из методов, описанных в разд. 2 гл. 5 для систем с $N = 2$.

Некоторые сложные ионы, такие, как $VO^{2+}$, $VO_2^+$, $UO_2^{2+}$, настолько устойчивы, что не диссоциируют до свободного иона

металла даже в сильно кислом растворе [1, 41, 42]. Такие частично гидролизованные ионы можно рассматривать как центральные группы, не подвергающиеся заметному влиянию другого лиганда. Так, комплексообразование в растворах иона урана(VI) описывается как присоединение лиганда к уранил-иону $UO_2^{2+}$. Значение $\beta_2$ для системы $UO_2^{2+}$, A является константой равновесия реакции

$$UO_2 + 2A \rightleftarrows UO_2A_2.$$

Такое рассмотрение удовлетворительно также, если центральная группа при некоторой ограниченной устойчивости кинетически настолько инертна, что за время эксперимента она заметно не диссоциирует. Например, при изучении образования ионных пар между ионами $Co(NH_3)_6^{3+}$ и $Cl^-$ Эванс и Нанколлас [9], Дженкинс и Монк [23] предполагали, что заметной диссоциации центральной группы с выделением аммиака не происходило.

### Б. Метод полуцелых значений $\bar{n}$ [3]

Ступенчатую константу устойчивости $K_t$ формы $BA_t$ (где $0 < t \leqslant N$) можно получить, преобразовав уравнение (5-1):

$$\lg K_t = -\lg a + \lg \frac{\sum\limits_0^{t-1} (\bar{n} - n)\beta_n a^n}{\sum\limits_t^N (n - \bar{n})\beta_n K_t^{-1} a^{n-1}}. \quad (5\text{-}47)$$

В точке $\bar{n} = t - \frac{1}{2}$ и $a = a_{t-1/2}$ уравнение (5-47) принимает следующий вид:

$$\lg K_t = -\lg a_{t-1/2} + \lg F, \quad (5\text{-}48)$$

где

$$F = \frac{\sum\limits_0^{t-1} (t - {}^1/_2 - n)\beta_n a_{t-1/2}^n}{\sum\limits_t^N \left(n - t + \frac{1}{2}\right)\beta_n K_t^{-1} a_{t-1/2}^{n-1}}. \quad (5\text{-}49)$$

Если $K_{t-1}$ и $K_t$ сильно различаются ($K_{t-1}/K_t \geqslant 10^4$), то в этой точке в заметных концентрациях присутствуют только $BA_{t-1}$ и $BA_t$. Так, числитель уравнения (5-49) зависит только от члена, для которого $n = t - 1$, а значение знаменателя зависит от члена

с $n=t$. При этих условиях уравнение (5-49) переходит в

$$F = \frac{\frac{1}{2}\beta_{t-1}a_{t-1/2}^{t-1}}{\frac{1}{2}\beta_t K_t^{-1} a_{t-1/2}^{t-1}} = 1$$

и, следовательно, на основании уравнения (5-48)

$$\lg K_t = -\lg a_{t-1/2}. \quad (5\text{-}50)$$

Приближенное значение $K_t$ можно получить из уравнения (5-50) даже при $K_{t-1}/K_t < 10^4$. Если ориентировочно известно $K_n$ ($n \neq$

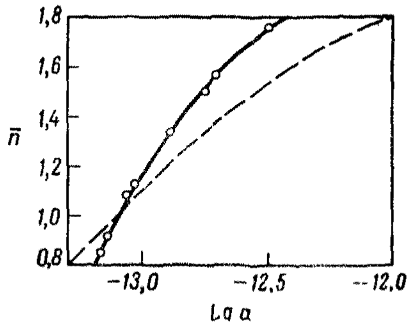



Рис. 34. Кривая образования для системы оксихинолината меди (II) в 50%-ном водном диоксане.

○ — *экспериментальные данные Джонстона и Фрайзера [24]; сплошная кривая* рассчитана для величин $\lg \beta_1 = 13{,}05$ и $\lg \beta_2 = 26{,}20$, полученных по уравнению (5-16) [21]; пунктирная кривая рассчитана для величин $\lg \beta_1 = 13{,}49$ и $\lg \beta_2 = 26{,}22$, приведенных Джонстоном и Фрайзером.

$\neq t$), то более точное значение $K_t$ рассчитывается по уравнению (5-47). Все ступенчатые константы устойчивости могут быть уточнены методом последовательных приближений.

Метод полуцелых значений $\bar{n}$ нельзя рекомендовать для точной работы, так как в нем используется только $N$ наборов экспериментальных данных $\bar{n}$, $a$. Более того, он может стать очень трудоемким, если два или больше комплексов имеют сравнимую устойчивость [3, 8]. Для систем, в которых $K_{t-1}/K_t < 10^4$, можно получить неправильные результаты, если использовать уравнение (5-50) без дальнейшего последовательного приближения. На рис. 34 показаны экспериментальные данные $\bar{n}$, $a$ для системы оксихинолината меди в 50%-ном диоксане [24], а также теоретические кривые образования, рассчитанные по константам устойчивости [21]. Последние были получены из

уравнения (5-50) без последующего улучшения и из линейного соотношения (5-16). Кривая, рассчитанная из первого набора констант, пересекает экспериментальную кривую образования в средней точке.

## В. Методы экстраполяции

Функции $\alpha_c(a)$ и $\bar{n}(a)$ можно преобразовать в простые полиномы относительно $a$ [см. уравнения (5-52) и (5-53)] или $a^{-1}$; значения констант устойчивости можно, в принципе, получить экстраполяцией этих полиномов и соответствующих функций к $a=0$ или $a^{-1}=0$. Более ранние обзоры этих методов даны Салливаном и Хиндменом [54] и авторами этой книги [40].

*Метод Ледена и Фронеуса.* Чаще всего используется функция

$$F_1 = \beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2 + \ldots = \sum_1^N \beta_n a^{n-1}, \tag{5-51}$$

которую получают, измеряя $b(a)$ и $\bar{n}(a)$. Из уравнения (5-2) следует

$$F_1 = \frac{B-b}{ba} = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0 a} \tag{5-52}$$

(Леден [27])*, а из уравнения (5-43)

$$F_1 = \frac{\exp\int_0^a \frac{\bar{n}}{a}\,da - 1}{a} \tag{5-53}$$

(Фронеус [11]).

При очень низких значениях $a$ преобладают первые два комплекса BA и $BA_2$ и функция $F_1(a)$ стремится к прямой линии, отсекающей на оси отрезок $\beta_1$ и с наклоном $\beta_2$. После того как $\beta_1$ найдено, рассчитывают функцию $F_2(a)$:

$$F_2 = \frac{F_1-\beta_1}{a} = \beta_2 + \beta_3 a + \ldots = \sum_2^N \beta_n a^{n-2}, \tag{5-54}$$

пересечение которой с осью ординат на графике дает отрезок $\beta_2$, а предельный наклон ее равен $\beta_3$. В общем случае

$$F_t = \frac{F_1 - \sum_1^{t-1} \beta_n a^{n-1}}{a^{t-1}} = \beta_t + \beta_{t+1} a + \sum_{t+2}^N \beta_n a^{n-t} \tag{5-55}$$

и если рассчитаны $\beta_1, \ldots, \beta_{t-1}$, то член $F_t(0<t<N)$ известен. Значение $\beta_t$ находят из пересечения графической зависимости $F_t(a)$ с осью ординат, а приближенное значение $\beta_{t+1}$ получают из предельного наклона. Когда $t=N-1$, уравнение (5-55) принимает вид

$$F_{N-1}=\beta_{N-1}+\beta_N a \tag{5-56}$$

и функция $F_{N-1}(a)$ линейна; в частности, для $N=2$ уравнение (5-55) переходит в (5-19).

Ошибки в значениях $\beta_1, \ldots, \beta_{t-1}$ будут накапливаться в значении $\beta_t$ [уравнение (5-55)]. Уравнение (5-51) можно представить как полином относительно $a^{-1}$ [2, 27, 40, 45], например

$$F_1 a^{1-N}=\beta_N+\beta_{N-1}a^{-1}+\sum_{1}^{N-2}\beta_n a^{n-N}. \tag{5-57}$$

Таким образом, если $N$ известно, то можно строить зависимость $F_1 a^{1-N}$ от $a^{-1}$, из которой затем найти $\beta_N$ как отрезок на оси ординат и $\beta_{N-1}$ — как предельный наклон при $a^{-1}\to 0$. После определения $\beta_N$ можно найти $\beta_{N-1}$ и $\beta_{N-2}$ из пересечения с осью ординат и из предельного наклона графической зависимости $(F_1 a^{2-N}-\beta_N a)$ от $a^{-1}$.

На практике рекомендуется проверять константы, используя полином как относительно $a$, так и относительно $a^{-1}$. Если константы не совпадают, то их улучшают методом последовательных приближений [50]. Например, если значения приближенных величин $\beta_{t+2}$, $\beta_{t+3}$ известны, то можно рассчитать предварительное значение $\sum_{t+2}^{N}\beta_n a^{n-t}$. Затем получают более точные $\beta_t$ и $\beta_{t+1}$ из уравнения (5-55), если используют ординату $F_t - \sum_{t+2}^{N}\beta_n a^{n-t}$ вместо $F_t$.

Если $\alpha_c(a)$ измерено, то можно графически изобразить функцию

$${}^cF_0=\frac{a^c}{\alpha_c}=\frac{1}{\beta_c}+\frac{\beta_1}{\beta_c}a+\ldots=\sum_{0}^{N}\frac{\beta_n}{\beta_c}a^n. \tag{5-58}$$

При этом $1/\beta_c$ получают как пересечение с осью ординат и приближенное значение $\beta_1/\beta_c$ — как предельный наклон. Затем, когда $\beta_c$ известно, $\beta_1/\beta_c$ определяют, экстраполируя зависимость ${}^cF_1=({}^cF_0-1/\beta_c)/a$ от $a$ к $a\to 0$. Значения констант устойчивости высших комплексов получают экстраполяцией аналогичных функций к $a=0$. Если $N$ известно, то константы можно найти

также из серии полиномов от $a^{-1}$, как описано выше, например

$$\frac{a^{c-N}}{\alpha_c} = {}^cF_0 a^{-N} = \frac{\beta_N}{\beta_c} + \frac{\beta_{N-1}}{\beta_c} a^{-1} + \sum_1^{N-2} \frac{\beta_n}{\beta_c} a^{n-N}. \qquad (5\text{-}59)$$

*Другие методы обработки данных $\bar{n}$, $a$.* Преобразуя соответствующим образом уравнение (5-1), можно избежать графического интегрирования. Было предложено два типа такого преобразования. Авторы этой книги [40] строили зависимость

$$F_1 = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} a + \sum_3^N \frac{n-\bar{n}}{1-\bar{n}} \beta_n a^{n-1} \qquad (5\text{-}60)$$

от $(2-\bar{n})a/(1-n)$. Значение $\beta_1$ определялось из пересечения с осью ординат, а $\beta_2$ — как предельный наклон, когда член $(2-\bar{n})a/(1-\bar{n})$ стремится к нулю (т. е. $a \to 0$). Аналогично, если определены $\beta_1, \ldots, \beta_{t-1} (0<t<N)$, то можно рассчитать выражение

$$F_t = \sum_0^{t-1} \frac{\bar{n}-n}{t-\bar{n}} \beta_n a^{n-t} = \beta_t + \beta_{t+1} \frac{t+1-\bar{n}}{t-\bar{n}} a + \sum_{t+2}^N \frac{n-\bar{n}}{t-\bar{n}} \beta_n a^{n-t}. \qquad (5\text{-}61)$$

Построив графическую зависимость $F_t$ от $(t+1-\bar{n})a/(t-\bar{n})$, легко найти $\beta_t$ из пересечения с осью ординат или $\beta_{t+1}$ — как предельный наклон при $a \to 0$. Как и раньше, константы также можно найти экстраполяцией к $a^{-1}=0$ одной из функций:

$$\frac{(N-\bar{n})\,a}{N-1-\bar{n}} = \frac{\beta_{N-1}}{\beta_N} + \frac{\beta_{N-2}}{\beta_N}\left(\frac{\bar{n}-N+2}{N-1-\bar{n}}\right) a^{-1} + \sum_0^{N-3}\left(\frac{\bar{n}-n}{N-1-\bar{n}}\right)\frac{\beta_n}{\beta_N} a^{n-N+1}, \qquad (5\text{-}62)$$

$$\frac{\bar{n}a^{-N}}{N-\bar{n}} = \beta_N + \beta_{N-1} \frac{N-1-\bar{n}}{N-\bar{n}} a^{-1} + \sum_1^{N-2} \frac{n-\bar{n}}{N-\bar{n}} \beta_n a^{n-N}. \qquad (5\text{-}63)$$

Кинг и Галлагер [25] использовали очень сходную методику экстраполяции для нахождения ступенчатых констант устойчивости из измерений $\bar{n}$ и $a$. Преобразование уравнения (5-61) дает

$$\sum_0^{t-1} \frac{(\bar{n}-n)\, a^{n-t-1}\beta_n}{(t-\bar{n}+1)\beta_{t-1}} = \frac{(t-\bar{n})\,K_t}{(t-\bar{n}+1)\,a} + \frac{\beta_{t+1}}{\beta_{t-1}} + \sum_{t+2}^N \frac{(\bar{n}-n)\, a^{n-t-1}\beta_n}{(t-\bar{n}+1)\beta_{t-1}}. \qquad (5\text{-}64)$$

Искомое значение $K_t$ получают из предельного наклона зависимости левой части уравнения (5-64) от $(t-\bar{n})/(t-\bar{n}+1)a$ при $a \to 0$.

Вычислением констант из данных $\bar{n}$, $a$ занимались Фомин и Майорова [10] и Олеруп [35]. Фомин и Майорова получили $\beta_1$ как предел зависимости

$$G_1 = \frac{\bar{n}}{a} = \frac{\sum_0^N n\beta_n a^{n-1}}{\sum_0^N \beta_n a^n} \qquad (5\text{-}65)$$

от $a$. Затем строили зависимость

$$G_2 = \frac{G_1 - \beta_1}{a} = \frac{(2\beta_2 - \beta_1^2) + (3\beta_3 - \beta_1\beta_2)\,a + \sum_4^N (n\beta_n - \beta_1\beta_n)\,a^{n-2}}{\sum_0^N \beta_n a^n} \qquad (5\text{-}66)$$

от $a$ и находили $(2\beta_2 - \beta_1^2)$ экстраполяцией к нулевой концентрации свободного лиганда. В общем случае последовательные функции

$$G_t = \frac{G_{t-1} - \lim_{a\to 0} G_{t-1}}{a} \qquad (5\text{-}67)$$

от $a$, экстраполированные в графическом варианте к $a=0$, дают отрезки на оси ординат, которые зависят от всех констант устойчивости $\beta_1, \ldots, \beta_t$. Например,

$$\lim_{a\to 0} G_3 = 3\beta_3 - 3\beta_1\beta_2 + \beta_1^3$$

и

$$\lim_{a\to 0} G_4 = 4\beta_4 - 4\beta_1\beta_3 + 4\beta_1^2\beta_2 - 2\beta_2^2 - \beta_1^4.$$

Таким образом, любые ошибки в $\beta_1, \ldots, \beta_t$ будут накапливаться как в значениях $G_t$, так и в $\beta_t$, и этот способ не может быть рекомендован. Олеруп [35] строил зависимости

$$F_t' = \frac{\bar{n}a^{-1} - \sum_1^{t-1} (n-\bar{n})\,\beta_n a^{n-1}}{a^{t-1}} =$$

$$= (t-\bar{n})\,\beta_t + (t+1-\bar{n})\,\beta_{t+1}a + \sum_{t+2}^N (n-\bar{n})\,\beta_n a^{n-t} \qquad (5\text{-}68)$$

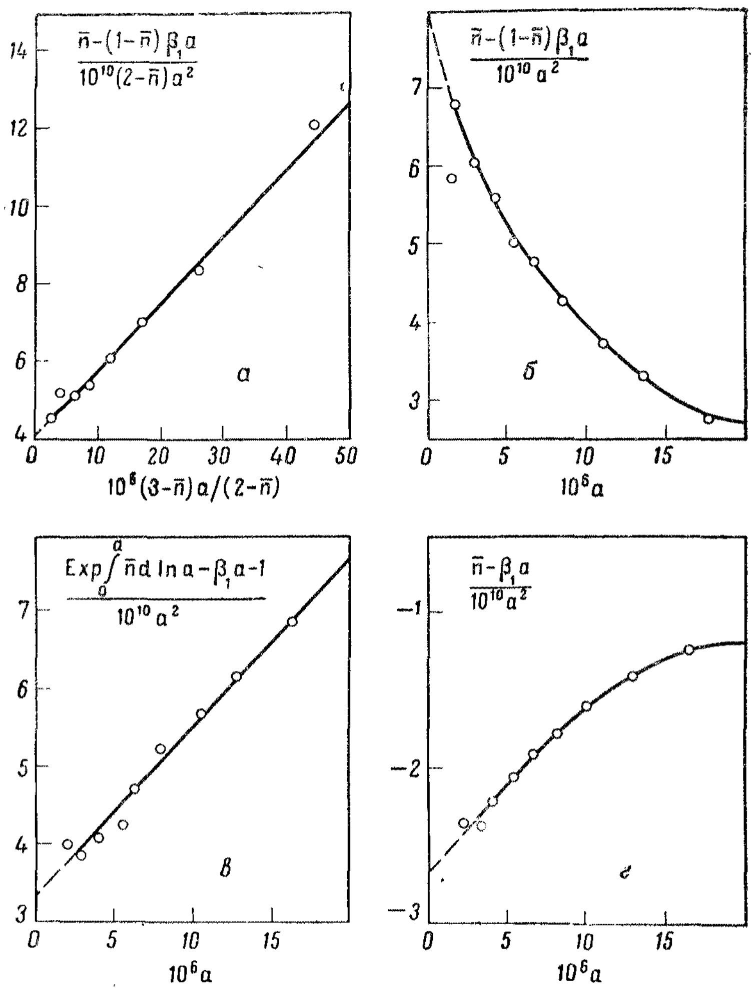



Рис. 35. Расчет $\beta_2$ для системы цианида кадмия [28] экстраполяцией к нулевой концентрации свободного иона $CN^-$ [40].

*а* — метод Россотти Ф. и Россотти Х. [уравнение (5-61)]; зависимость $[\bar{n}-(1-\bar{n})\beta_1 a]/(2-\bar{n})a^2$ от $(3-\bar{n})a/(2-\bar{n})$, где $\beta_1=3{,}0\cdot10^5$; *б* — метод Олерупа [уравнение (5-68)]; зависимость $[\bar{n}-(1-\bar{n})\beta_1 a]/a^2$ от $a$, где $\beta_1=3{,}3\cdot10^5$; *в* — метод Фронеуса [уравнения (5-53) и (5-54)]; зависимость $\left(\exp\int_0^a \bar{n}d\ln a-\beta_1 a-1\right)\Big/a^2$ от $a$, где $\beta_1=3{,}3\cdot10^5$; *г* — метод Фомина и Майоровой [уравнение (5-66)]; зависимость $(\bar{n}-\beta_1 a)/a^2$ от $a$, где $\beta_1=3{,}3\cdot10^5$.

от $a$. Так как коэффициентом при искомой константе $\beta_t$ является переменная $(t-\bar{n})$, то зависимости (5-68) заметно искривлены даже при низких значениях $a$ и точная экстраполяция к нулевой концентрации свободного лиганда может быть трудной [40].

Рис. 35 иллюстрирует определение $\beta_2$ цианида кадмия [28] из данных $\bar{n}$, $a$ различными экстраполяционными методами. Зависимости Фронеуса, Россотти Ф. и Россотти Х., Фомина и Майоровой являются линейными функциями при низких значениях $a$, что делает возможной точную экстраполяцию к $a=0$; соответствующая зависимость Олерупа отчетливо искривлена, поэтому ее нельзя рекомендовать в общем случае, хотя она успешно применялась для определения первых одной или двух констант для систем, в которых образуются слабые комплексы [34, 35, 38]. Из двух других, более надежных методов, функция (5-61), по-видимому, лучше, так как при этом избегают графического интегрирования плавной кривой, накопление ошибок минимально и данные можно экстраполировать как $a=0$, так и к $a^{-1}=0$.

Скэтчард [33, 46] предложил комбинировать способ экстраполяции с методом Бьеррума полуцелых значений $\bar{n}$ (гл. 5, разд. 4, Б), пытаясь уменьшить число последовательных приближений. Когда $a \to 0$ или $a \to \infty$, функция

$$Q = \frac{\bar{n}}{(N-\bar{n})\,a} \qquad (5\text{-}69)$$

стремится к предельным значениям $\beta_1/N$ и $N\beta_N/\beta_{N-1}$ соответственно. Кроме того, приближенные значения отношений $\beta_2/\beta_1$ и $\beta_{N-1}/\beta_{N-2}$ можно получить из соотношений

$$\lim_{\bar{n}\to 0} \frac{d\ln Q}{d\bar{n}} = \frac{\beta_2}{\beta_1}, \qquad (5\text{-}70)$$

и

$$\lim_{\bar{n}\to N} \frac{d\ln Q}{d\bar{n}} = \frac{\beta_{N-1}}{\beta_{N-2}}. \qquad (5\text{-}71)$$

## Г. Выбор метода

Ни один из этих методов не является вполне удовлетворительным, так как ни в одном случае нельзя рассмотреть все данные одновременно. Кроме того, если комплексы не сильно различаются по устойчивости (гл. 5, разд. 4, А), трудно установить пределы ошибок в константах. По-видимому, наилучшей

обработкой данных является использование различных надежных методов. При этом отклонение в полученных значениях дает некоторое указание о пределах ошибок.

### Д. Метод приближения двух параметров

Иногда экспериментальные данные для систем, содержащих большое число комплексов, можно описать одинаково хорошо несколькими различными наборами констант (см. стр. 145). Это бывает, когда измерения сделаны недостаточно точно, чтобы определить $N$ независимых констант. Часто оказывается возможным описать систему приближенно, используя только два параметра. Один параметр ($\beta_N$) дает значение полной константы устойчивости системы, а другой — отношение ступенчатых констант устойчивости $R_n = K_n/K_{n+1} = \beta_n^2/\beta_{n-1}\beta_{n+1}$.

Так, Дирссен и Силлен [7] предположили, что это отношение является постоянной величиной ($R$), т. е.

$$\beta_n = \beta_N^{n/N} R^{n(N-n)}. \tag{5-72}$$

Тогда уравнения (5-1) и (5-2) принимают следующий вид:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{1}^{N} nR^{n(N-n)}\mathrm{a}^n}{\sum_{0}^{N} R^{n(N-n)}\mathrm{a}^n} \tag{5-73}$$

и

$$\alpha_c = \frac{R^{c(N-c)}\mathrm{a}^c}{\sum_{0}^{N} R^{n(N-n)}\mathrm{a}^n}, \tag{5-74}$$

где $\mathrm{a} = \beta_N^{1/N} a$. Так как уравнения (5-73) и (5-74) аналогичны уравнениям (5-29) и (5-28), то значения $\beta_N$ и $R$ можно получить сравнением графических зависимостей $\bar{n}(\lg a)$ или $\lg \alpha_c(\lg a)$ с семействами нормализованных кривых $\bar{n}(\lg \mathrm{a})_R$ или $\lg \alpha_c(\lg \mathrm{a})_R$, рассчитанных для соответствующих значений $c$ и $N$ (ср. метод, описанный в разд. 2, В гл. 5 для обработки систем с $N = 2$ нормализацией одной из переменных) [7, 40, 44].

Лучшее согласие с данными можно получить, предполагая, что $R_n$ не постоянная величина, а некоторая функция от $n$. Например, Я. Бьеррум обсуждал «статистический» случай, когда

$$R_n = \frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{(N-n+1)(n+1)}{(N-n)\,n} \mathcal{X}^2$$

и $\mathcal{X}$ — фактор рассеяния, постоянный для данной системы [3]. В таких случаях уравнения (5-73) и (5-74) можно, в принципе, соответствующим образом модифицировать. Однако любое описание системы, где $N>2$, с помощью двух параметров возможно лишь приближенно, и в благоприятном варианте часто удается получить на основе тщательных измерений более двух независимых постоянных констант.

## Е. Надежность констант устойчивости

Многие графические методы определения констант устойчивости в системах, содержащих один, два или три комплекса,

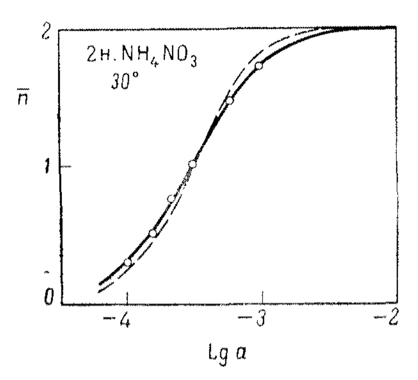



Рис. 36. Кривая образования системы $Ag^+ — NH_3$ [57].

Сплошная кривая рассчитана для значений $\beta_1 = 10^{3,20}$ и $\beta_2 = 10^{7,03}$, найденных Я. Бьеррумом; пунктирная кривая рассчитана по $\beta_1 = 0$ и $\beta_2 = 10^{7,03}$; точки на графике — экспериментальные величины, полученные Бьеррумом.

дают надежные указания вероятных пределов ошибок в полученных значениях. Однако, как установила Вормсер [57], следует быть крайне осторожным в выводах о присутствии комплекса $BA_n$, если данные можно удовлетворительно объяснить предположением, что $K_n < K_{n+1}$. В таких случаях комплекс $BA_n$ является лишь малой долей центральной группы даже при оптимальной концентрации свободного лиганда. Тогда функции $\bar{n}(\lg a)$ и $\alpha_c(\lg a)$ мало чувствительны к изменениям $K_n$, и если не получены точные экспериментальные данные, нельзя различить даже случаи, когда $K_n = \beta_n = 0$ (т. е. комплекс $BA_n$ не существует) и $K_n = K_{n+1}$. На рис. 36 показаны кривые образования для системы серебро(I) — аммиак, рассчитанные [57] с использованием значений $\lg K_1 = 3{,}20$ и $\lg K_2 = 3{,}83$, полученных Я. Бьеррумом [3] (сплошная линия на рисунке), и в предпо-

ложении, что $K_1=0$, а $\lg\beta_2=7{,}03$ (пунктирная линия на рисунке). Хотя первая кривая заметно лучше согласуется с экспериментальными данными, формы двух кривых очень похожи; располагая лишь несколько менее точными данными, уже нельзя было бы сделать убедительный вывод о существовании промежуточного комплекса $AgNH_3^+$. Если отношение $K_n/K_{n+1}$ увеличивается, то комплекс $BA_n$ существует в более широкой области концентраций свободного лиганда и содержит бóльшую долю центральной группы. Поэтому функции $\bar{n}(\lg a)$ и $\alpha_c(\lg a)$ становятся более чувствительны к значению $K_n$ (ср. рис. 32) и можно получить более точные значения констант устойчивости из данных прежней точности. Когда $K_n/K_{n+1}\geqslant 10^4$, при любой концентрации свободного лиганда не могут сосуществовать более чем два комплекса и можно получить чрезвычайно надежные значения констант устойчивости, обрабатывая каждую ступень реакции одним из методов, описанных для систем с $N=1$ (см. гл. 5, разд. 1).

Когда в системе образуется больше трех комплексов, то графическими методами трудно получить надежные пределы ошибок констант, если формы не сильно различны по устойчивости (гл. 5, разд. 4, А) или если не воспользоваться приближением двух параметров (гл. 5, разд. 4, Д). Поэтому к низшим значениям отношения $K_n/K_{n+1}$, полученным экстраполяционными методами или последовательным приближением, следует относиться с крайней осторожностью. Если найдено, что $K_n\leqslant K_{n+1}$, то данные следует пересчитать, предполагая $K_n=0$, чтобы проверить, в равной ли степени это условие удовлетворительно для описания системы. Например, Папофф и Калиуми [36] показали, что данные полярографического исследования хлоридных комплексов свинца можно одинаково хорошо объяснить двумя наборами констант:

$$\text{I.}\ \beta_1=10,\ \beta_2=20,\ \beta_3=100,\ \beta_4=10,$$

$$\text{II.}\ \beta_1=13,\ \beta_2=0,\ \beta_3=120,\ \beta_4=10.$$

В табл. 5-2 показаны некоторые значения изменения потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$, рассчитанного для I и II наборов констант в зависимости от концентрации свободного хлорид-иона. Так как обе функции совпадают в пределах экспериментальных погрешностей ($\pm 1$ *мв*), то из данных Папоффа и Калиуми [36] нельзя получить доказательств о существовании в этих экспериментальных условиях комплекса $PbCl_2$. В случае, когда отношение $K_n/K_{n+1}>1$, по-видимому, нет сомнений в существовании комплекса $BA_n$, даже если его константа определена не очень точно. Как и в более простых системах, надежность

*Таблица 5-2*

**Рассчитанные потенциалы полуволн для системы хлорида свинца [36]**

| *A*, *моль·л*$^{-1}$ | $-\Delta E_{1/2}$, *мв* | | |
|---|---|---|---|
| | (I) | (II) | (II)—(I) |
| 0,010 | 1,26 | 1,56 | +0,30 |
| 0,079 | 8,57 | 9,17 | +0,60 |
| 0,316 | 28,76 | 28,15 | —0,61 |
| 0,794 | 55,47 | 55,37 | —0,10 |
| 1,259 | 71,77 | 72,27 | +0,50 |
| 1,585 | 80,32 | 81,12 | +0,80 |

рассчитанных констант увеличивается с увеличением отношения $K_n/K_{n+1}$.

Состав высшего комплекса $BA_n$ можно найти экстраполяционными методами; искомым значением $n=N-1$ является то, при котором зависимость $F_n$ от $a$ линейна [уравнение (5-56)]. В этом случае константы устойчивости высших комплексов $BA_{N+1}$, $BA_{N+2}$ и т. д. равны нулю и можно предположить, что эти комплексы не образуются в заметных концентрациях. Если сильное изменение ионной среды не влияет на экспериментальные данные при высоких концентрациях свободного лиганда (см. гл. 2, разд. 1), то можно не опасаться получения положительных значений констант устойчивости для несуществующих комплексов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **3**, 374 (1949).
2. Ahrland S., Grenthe I., Acta Chem. Scand., **11**, 1111 (1957).
3. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
4. Block B. P., McIntyre G. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5667 (1953)
5. Brosset C., Elektrokemisk och röntgenkristallografisk undersökning av komplexa aluminiumfluorider, Esselte, Stockholm, 1942.
6. Datta S. P., Rabin B. R., Trans. Faraday Soc., **52**, 1117 (1956).
7. Dyrssen D., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **7**, 663 (1953).
8. Edsall J. T., Felsenfeld G., Goodman D. S., Gurd F. R. N., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3054 (1954).
9. Evans M. G., Nancollas G. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 363 (1953).
10. Фомин В. В., Майорова Е. П., ЖНХ, **1**, 1703 (1956).

11. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
12. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **4**, 72 (1950).
13. Frydman M., Nilsson G., Rengemo T., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **12**, 878 (1958).
14. Gale R. H., Lynch C. C., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1153 (1942).
15. Gryder J. W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6196 (1955).
16. Hasselbalch K. A., Biochem. Z., **78**, 116 (1917).
17. Hearon J. Z., Gilbert J. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2594 (1955).
18. Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **5**, 457 (1953).
19. Infeldt G., Sillén L. G., Svensk Kem. Tidskr., **58**, 104 (1946).
20. Irving H., Ewart J. A. D., Wilson J. T., J. Chem. Soc., **1949**, 2672.
21. Irving H., Rossotti H. S., J. Chem. Soc., **1953**, 3397.
22. Irving H. M., Rossotti H. S., J. Chem. Soc., **1954**, 2904.
23. Jenkins I. L., Monk C. B., J. Chem. Soc., **1951**, 68.
24. Johnston W. D., Freiser H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5239 (1952).
25. King E. L., Gallagher P. K., J. Phys. Chem., **63**, 1073 (1959).
26. Leden I., Z. phys. Chem. (Leipzig), **188A**, 160 (1941).
27. Leden I., Potentiometrisk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1943.
28. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **56**, 31 (1944).
29. Marcus Y., Bull. Res. Council (Israel), **A8**, 17 (1959).
30. McClendon J. F., J. Biol. Chem., **54**, 647 (1922).
31. McMasters D. L., Schaap W. B., J. Indiana Acad. Sci., **67**, 111 (1958).
32. Michaelis L., Chem. Revs., **16**, 243 (1935).
33. Nozaki Y., Gurd F. R. N., Chen R. F., Edsall J. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2123 (1957).
34. Olerup H., Svensk Kem. Tidskr., **55**, 324 (1943).
35. Olerup H., Järnkloridernas komplexitet, Lindstedts Universitets Bokhandeln, Lund, 1944.
36. Papoff P., Caliumi M., Gazz. chim. ital., **84**, 1006 (1954).
37. Pedersen K. J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2615 (1934).
38. Poulsen K. G., Bjerrum J., Poulsen I., Acta Chem. Scand., **8**, 921 (1954).
39. Prytz M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **172**, 147 (1928).
40. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **9**, 1166 (1955).
41. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **9**, 1177 (1955).
42. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **10**, 957 (1956).
43. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., J. Phys. Chem., **63**, 1041 (1959).
43a. Rossotti F. J. C., Rossotti H., Proc. Symposium Chem. Co-ordination Compounds, part. II, Natl. Acad. Sci. India, Allahabad, 1960, p. 174.
44. Rossotti F. J. C., Rossotti H., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 203 (1956).
45. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **4**, 1503 (1950).
45a. Rydberg J., Sullivan J. C., Acta Chem. Scand., **13**, 2057 (1959); Rydberg J., Acta Chem. Scand., **14**, 157 (1960).
46. Scatchard G., quoted [8].
47. Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. Chim. Acta., **31**, 1029 (1948).
48. Schwarzenbach G., Baur R., Helv. Chim. Acta., **39**, 722 (1956).
49. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O., Helv. Chim. Acta, **30**, 1303 (1947).

50. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 186 (1956).
51. Simms H. S., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1239 (1926).
52. Söderbäck E., Arkiv Kemi, Mineral Geol., **11A**, № 8 (1933).
53. Speakman J. C., J. Chem. Soc., **1940**, 855.
54. Sullivan J. C., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6091 (1952).
55. Sullivan J. C., Rydberg J., Miller W. F., Acta Chem. Scand., **13**, 2023 (1959).
56. Van Uitert, Le G. G., Fernelius W. C., Douglas B. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 457 (1953).
57. Wormser Y., Bull. Soc. chim. France, **1954**, 387.

## ГЛАВА 6

# СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИНЕРТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Таубе [29] определяет *инертные* комплексы как комплексы, для которых реакции замещения

$$BA_n + \mathfrak{A} \longrightarrow BA_{n-1}\mathfrak{A} + A \qquad (6\text{-}1)$$

не достигают равновесия во время смешивания ($\sim 1$ *мин*). С другой стороны, *лабильные* комплексы подвергаются реакциям замещения со слишком большой скоростью, чтобы ее можно было измерить обычными методами. Лиганды A и $\mathfrak{A}$ в реакции (6-1) могут быть определенными химическими формами или различными изотопами таких форм. Инертные системы, наиболее полно изученные, были октаэдрическими комплексами ионов металлов. Факторы, управляющие лабильностью, обсуждались Таубе [29], который рассмотрел орбиты, участвующие в образовании октаэдрического комплекса по $S_N2$-механизму, а также Пирсоном и Бейсоло [3], которые вычислили приблизительные разности в энергиях стабилизации в поле лиганда между начальными формами и комплексом переходного состояния для $S_N1$- и $S_N2$-реакций. Оба расчета предсказывают [3], что спин-спаренные комплексы с конфигурациями $d^3$ и $d^4$, $d^5$, $d^6$ будут инертными. Теория поля лигандов в отличие от теории валентных связей предполагает, что системы со спин-свободными $d^8$-орбитами могут быть также инертными. Октаэдрические комплексы других ионов металлов обычно лабильны. Лабильность уменьшается с числом донорных атомов и с увеличением поляризуемости лиганда. В принципе константы устойчивости инертных комплексов могут быть определены кинетическим методом Гульдберга и Вааге и рядом равновесных методов.

## 1. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ГУЛЬДБЕРГА И ВААГЕ

Если скорость образования и скорость диссоциации комплекса могут быть определены экспериментально, соответствующая константа устойчивости вычисляется по соотношению Гульдберга и Вааге [16]:

$$\text{Константа равновесия} = \frac{\text{Константа скорости прямой реакции}}{\text{Константа скорости обратной реакции}}$$

при условии, что реакция протекает по одноступенчатому механизму [17] (см. гл. 3, разд. 1).

Постмус и Кинг [27] использовали этот метод для определения значений $\beta_1$ системы тиоцианата хрома(III). Раствор, содержащий только форму $CrSCN^{2+}$ наряду с водородными и перхлоратными ионами, готовился с помощью катионита, и затем измерялся спектр поглощения иона $CrSCN^{2+}$. Прямая реакция

$$Cr^{3+} + SCN^- \longrightarrow CrSCN^{2+}$$

была изучена с помощью растворов, которые первоначально содержали только ионы хрома(III), тиоцианата, водорода, натрия и перхлорат-ионы. Изменение концентрации $CrSCN^{2+}$ во времени определялось спектрофотометрически при длине волны 292 mμ, при которой все другие присутствующие формы существенно не поглощают. Обратная реакция

$$CrSCN^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + SCN^-$$

изучалась с помощью раствора, который первоначально содержал только форму $CrSCN^{2+}$ с водородными и перхлорат-ионами. Концентрация тиоцианат-ионов, образованных после некоторого времени, измерялась добавлением избытка перхлората железа(III) и спектрофотометрическим определением концентрации получающегося иона $FeSCN^{2+}$. Комплекс $CrSCN^{2+}$ настолько инертен, что удаление тиоцианат-ионов в виде $FeSCN^{2+}$ не смещало равновесия во время измерения. Константы устойчивости, полученные этим методом, прекрасно согласуются с константами, определенными спектрофотометрически с помощью растворов, находящихся в равновесии [26].

Кинетический метод использовали Ли, Кольтгофф и Лёйссинг [24] для определения полных констант устойчивости системы железо(II) — 1,10-фенантролин. Тройной комплекс быстро и количественно образуется в концентрированном растворе, но диссоциирует при разбавлении. Скорость как прямой, так и обратной реакций

$$Fe^{2+} + 3\ \text{phenan} \rightleftarrows Fe\ (\text{phenan})_3^{2+}$$

контролировалась спектрофотометрическим определением концентрации комплекса. Подобным образом были изучены комплексы железа(II) замещенных 1,10-фенантролина [11] и дипиридила [4]. Скорость ассоциации и диссоциации комплексов, образованных между хлором и замещенными иодбензолами, также была определена спектрофотометрически [20], и константы устойчивости были вычислены с помощью соотношения Гульдберга и Вааге.

Хотя кинетический метод дает константы устойчивости, которые хорошо согласуются с константами, полученными равновесными методами, он не может широко использоваться, поскольку во многих системах скорости реакции слишком высоки, чтобы их можно было точно измерить (т. е. комплексы слишком лабильны). Однако область применения метода может быть значительно расширена, поскольку разработаны новые методы для изучения быстрых реакций [5, 5а, 13, 14, 22, 25]. По-видимому, кинетический метод не применялся для систем, в которых сосуществуют два или более инертных комплекса; в этих случаях трудно получить точные измерения скоростей реакций образования и диссоциации данного комплекса [2].

## 2. РАВНОВЕСНЫЕ МЕТОДЫ

Обычно равновесные методы более удобны, чем метод Гульдберга и Вааге для определения констант устойчивости инертных комплексов. Большинство методов, описанных в последующих главах, применимо для изучения форм любой лабильности при условии, что может быть достигнуто истинное равновесие; в некоторых случаях эти методы проще применить к инертным системам, чем к лабильным (см. стр. 153). В добавление к этим наиболее общим методам возможно использование прямых методов химического анализа для определения равновесной концентрации одной или нескольких форм, например гравиметрический, объемный, оптический или экстракционный методы. Исследуемые системы должны быть достаточно инертными, для того чтобы прибавление соответствующего реагента не смещало положения равновесия во время разделения или измерения.

Первым и наиболее полным исследованием инертной системы с помощью химического анализа была работа Нильса Бьеррума [9, 10] по тиоцианатным комплексам хрома(III), которая была закончена в 1914 г. Растворы, содержащие различные общие концентрации иона металла и лиганда, приводились в равновесие в течение нескольких дней при 50°, затем охлаждались до комнатной температуры и анализировались на каждую из форм $Cr(SCN)_n^{(3-n)+}$ ($n=0, 1, \ldots, 6$) и $SCN^-$ с помощью методики, подробно приведенной на рис. 37. Общие концентрации хрома и тиоцианата в различных фракциях получались следующим образом: добавляли щелочь для разложения комплекса и осаждения большей части хрома в виде гидроокиси, которую затем отфильтровывали, превращали в бихромат, и хром определяли иодометрически. Были сделаны поправки на присутствие

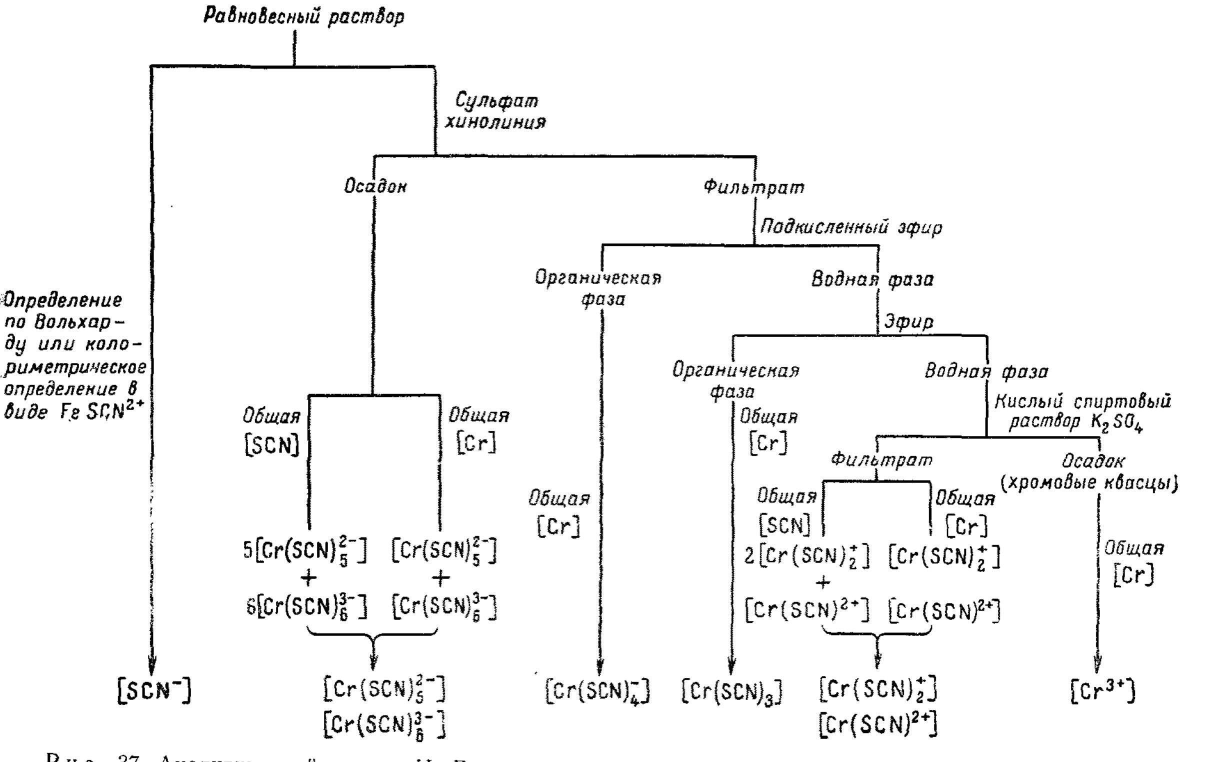



Рис. 37. Аналитический метод Н. Бьеррума для исследования системы тиоцианата хрома (III).

гидроксокомплексов хрома в фильтрате. Затем определяли общую концентрацию тиоцианат-ионов в фильтрате по методу Вольхарда. После определения равновесной концентрации каждой формы можно было вычислить стехиометрические константы устойчивости. Несмотря на сложность системы, на изменение коэффициентов активности и поправки, внесенные на присутствие гидроксокомплексов, было достигнуто удовлетворительное совпадение значений констант, полученных при использовании различных исходных растворов.

Поульзен, Бьеррум и Поульзен [28] исследовали ту же систему при постоянной ионной силе в присутствии достаточного количества кислоты для подавления гидролиза. Комплексообразование контролировалось с помощью измерения концентрации свободного лиганда либо добавлением аликвотной части равновесной смеси к охлажденному льдом раствору, который содержал избыток нитрата серебра, и обратным титрованием с раствором тиоцианата, либо добавлением избытка раствора железа(III) и спектрофотометрическим измерением концентрации получающегося комплекса $FeSCN^{2+}$. Второй метод предпочтителен для растворов, в которых для тиоцианатных комплексов хрома $\bar{n}$ имеет большую величину. После определения концентрации свободных тиоцианат-ионов по уравнению (3-4) находили $\bar{n}$ и вычисляли константы устойчивости из функции $\bar{n}(a)$. Подобным образом были изучены инертные фторидные комплексы с помощью оптического измерения концентрации свободного лиганда [30].

Анализ инертных систем с помощью ионного обмена особенно полезен для изучения очень слабых комплексов. Так, ион $CrBr^{2+}$ можно было количественно отделить от $Cr^{3+}$ с помощью катионного обмена, хотя концентрация комплекса составляла всего около одного процента от концентрации всего хрома(III) [14а].

Постмус и Кинг [26] отметили, что на инертных системах часто легче провести физические измерения, чем на лабильных, например при спектрофотометрическом определении констант устойчивости для разных температур. Если система лабильна, то для каждой температуры равновесия следует определять соответствующие коэффициенты экстинкции. Инертные системы могут быть приведены в равновесие при разных температурах и затем исследованы при тех же температурах, если положение равновесия не смещается во время подгонки температуры и измерения. В этом случае достаточно определить коэффициенты экстинкции только при одной из разных температур, используемых для спектрофотометрических измерений. Более того, если система инертна, легче определить необходимый коэффициент

экстинкции, так как в этом случае можно приготовить раствор, содержащий всего один комплекс. Например, формы B, BA и $BA_2$ в системах хлорида [15] и тиоцианата [21] хрома(III) полностью разделяются катионитом. Если известен коэффициент экстинкции каждой формы, то можно легко вычислить константы устойчивости из измерений оптической плотности [15]. Определение коэффициентов экстинкции лабильных комплексов $BA_n$, как правило, затруднительно, кроме тех предельных случаев, когда $\bar{n}=0$ или $N$, или когда значения ступенчатых констант устойчивости настолько далеко отстоят друг от друга, что при некоторых концентрациях свободного лиганда существует лишь один комплекс (см. гл. 13, разд. 1). Системы, в которых время достижения повторного равновесия высоко по сравнению с длительностью эксперимента, могут быть изучены с помощью полярографии (гл. 8, разд. 2), ядерного магнитного резонанса (гл. 13, разд. 4, Б), электрофореза (гл. 15, разд. 2, А), калориметрии (гл. 15, разд. 5) или скорости седиментации (гл. 15, разд. 7).

Время, необходимое для достижения равновесия в инертных системах, представляет собой одну из проблем, с которыми приходится часто сталкиваться при работе. Например, Постмус и Кинг [26] указывали, что для системы тиоцианата хрома(III) это время составляет полтора года при 30°, хотя Поульзен, Бьеррум и Поульзен [28] считают, что равновесие достигается через две недели при 25°. Время, необходимое для достижения равновесия, можно уменьшить, если начальный раствор приготовить так, чтобы концентрации каждой формы были не слишком далеки от равновесных концентраций. Это осуществляется или приготовлением отдельных растворов каждой формы и смешением их затем в подходящих пропорциях, или, что гораздо удобнее, быстрым приведением системы в равновесие при более высокой температуре и затем повторным приведением в равновесие при нужной температуре. С другой стороны, система может быть приведена в равновесие в присутствии катализатора, который удаляется перед прибавлением любого аналитического реагента. В некоторых исследованиях комплексов кобальта(III) в качестве катализатора был использован углерод [7, 8, 23].

Растворы, содержащие инертные комплексы, могут быть проанализированы с помощью изотопного разбавления, и этот метод использовался для определения концентрации свободных ионов металлов. Равновесная смесь, содержащая радиоактивные формы B*, B*A, ..., смешивалась с раствором, содержащим неактивные и незакомплексованные ионы металла B. Свободные ионы металла B и B* затем полностью отделялись от комплексов и определялись радиометрически. По радиоактив-

ности находили концентрацию свободных ионов металла в равновесном растворе при условии, что положение равновесия не смещается при добавлении ионов металла и не происходит никакого обмена между свободными ионами металла и комплексами перед разделением. Ошибки, обусловленные этими факторами, могут быть значительно уменьшены с помощью отделения свободных ионов металла через определенные промежутки времени после смешивания и экстраполяции на нулевое время. Этот метод особе́нно пригоден для изучения систем устойчивых комплексов, в которых концентрация свободных ионов металла слишком низка, чтобы ее можно было измерить обычными методами анализа. Поэтому концентрация носителя (В) должна быть в значительном избытке по отношению к радиоактивным ионам В* для того, чтобы обеспечить эффективное отделение последнего.

Кук и Лонг [12] первыми применили изотопное разбавление для определения констант устойчивости, в их работе по комплексам железа(II) с фенантролином и никеля с этилендиаминтетрауксусной кислотой применялась методика, приведенная выше. В первой системе в заметных концентрациях присутствовали лишь формы $Fe^{2+}$ и $Fe(phenan)_3^{2+}$ [18]. Комплекс удаляли осаждением с помощью иона $CdI_4^{2-}$ и затем измеряли активность в остающемся растворе. В случае системы никель — ЭДТА было найдено, что происходит значительный обмен между свободным ионом металла и комплексом во время измерения. Свободные ионы металла были отделены (осаждением в виде гидроокиси) через определенные промежутки времени после смешивания, и измеренная радиоактивность экстраполировалась на нулевое время. Подобным образом Астаховым и Фоменко [1] была изучена система кальций — ЭДТА. Аналогичный метод использовался Джонсом и Лонгом [19], которые добавляли ионы радиоактивного железа(III) к раствору, содержащему неактивный ЭДТА-комплекс.

Очевидно, этот остроумный метод можно применить и для систем, в которых образуется более одного комплекса. Если концентрация свободного иона металла получается методом изотопного разбавления, а концентрация свободного лиганда — одним из методов, приведенных в разд. 2, А, гл. 3, значения констант устойчивости могут быть вычислены из функции $\alpha_0(a)$. Более того, значения $\alpha_c (c \neq 0)$ также получаются этим методом при условии, что можно приготовить раствор, содержащий только один комплекс $BA_c$. Однако на практике этот метод не самый точный и, пока не улучшится техника самого разделения и расчета, он будет ограничен определением приближенных полных констант устойчивости.

В инертных системах для определения констант устойчивости также применяются методы конкурирующего комплексообразования. Беттс и Далингер [6] использовали радиоактивные ионы $\mathfrak{B}$ лантана для изучения ЭДТА-комплексов других редкоземельных элементов. После достижения равновесия свободные ионы металлов удалялись с помощью катионита и концентрация $\mathfrak{B}$A в элюате определялась радиометрически. Так как $(B+\mathfrak{B})>A$ и комплексы очень устойчивые, то

$$A = [BA] + [\mathfrak{B}A].$$

Поэтому равновесные концентрации $\mathfrak{B}$, BA и B можно вычислить из экспериментальной величины [$\mathfrak{B}$A] и общих концентраций форм B, $\mathfrak{B}$ и A, а затем рассчитать равновесную константу реакции обмена

$$\mathfrak{B} + BA \rightleftarrows \mathfrak{B}A + B \qquad (6\text{-}2)$$

(см. гл. 4, разд. 6). Астахов и Фоменко [1] прибавляли неактивные ионы магния, стронция и бария к раствору, содержащему радиоактивный ЭДТА-комплекс кальция, и отделяли свободные ионы металлов осаждением. Равновесная константа устойчивости для реакции обмена (6-2) вычислялась по радиоактивности осадка. Применение полярографии для изучения инертных систем B, $\mathfrak{B}$, A рассматривается в разд. 2 гл. 8.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Астахов К. В., Фоменко М. Г., ЖФХ, **31**, 2110 (1957).
2. Basolo F., Hayes J. C., Neumann H. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5102 (1953).
3. Basolo F., Pearson R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
4. Baxendal J. H., George P., Trans. Faraday Soc., **46**, 736 (1950).
5. Bell R. P., Gold V., Hilton J., Rand M. H., Discussions Faraday Soc., № 17, 151 (1954).

5a. Bericht über das Internationale Kolloquium über schnelle Reaktionen in Lösungen, Z. Electrochem., **64**, 1—204 (1960).

6. Betts R. H., Dahlinger O. F., Canad. J. Chem., **37**, 91 (1959).
7. Бьеррум Я., Образованиеamminов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
8. Bjerrum J., Rasmusson S. E., Acta Chem. Scand., **6**, 1265 (1952).
9. Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskabs. Skrifter Naturvidenskab. mat. Afdel (7) **12**, 4 (1915); Z. anorg. u. allgem. Chem., **119**, 54 (1921).
10. Bjerrum N., Z. anorg. u. allgem. Chem., **119**, 179 (1921).
11. Brandt W. W., Gullstrom D. K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3532 (1952).
12. Cook C. M., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4119 (1951).
13. Eigen M., Discussions Faraday Soc., № **17**, 194 (1954).
14. Elving P. J., Discussions Faraday Soc., № **17**, 156 (1954).

14a. Espenson J. H., King E. L., J. Phys. Chem., **64**, 380 (1960).

15. Gates H. S., King E. L., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5011 (1958).
16. Guldberg C. M., Waage P., Études sur les affinités chimiques, Brögger and Christie, Christiania, 1867; Z. prakt. Chem., **19**, 69 (1879).
17. Horiuchi J., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **12**, 321 (1957).
18. Irving H. M., Cabell M. J., Mellor D. H., J. Chem. Soc., **1953**, 3417.
19. Jones S. S., Long F. A., J. Phys. Chem., **56**, 25 (1952).
20. Keefer R. M., Andrews L. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5350 (1958).
21. King E. L., Dismukes E. B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1674 (1952).
22. Kolthoff I. M., Reynolds W. L., Discussions Faraday Soc., № **17**, 167 (1954).
23. Larsson R., Acta Chem. Scand., **11**, 1405 (1957).
24. Lee T. S., Kolthoff I. M., Leussing D. L., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3596 (1948).
25. Pearson R. G., Discussions Faraday Soc., № **17**, 187 (1954).
26. Postmus C., King E. L., J. Phys. Chem., **59**, 1208 (1955).
27. Postmus C., King E. L., J. Phys. Chem., **59**, 1216 (1955).
28. Poulsen K. G., Bjerrum J., Poulsen I., Acta Chem. Scand., **8**, 921 (1954).
29. Taube H., Chem. Revs., **50**, 69 (1952).
30. Wilson A. S., Taube H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3509 (1952).

ГЛАВА 7

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

В конце девятнадцатого столетия измерение потенциалов гальванических элементов использовалось для определения активностей ионов металлов и водородных ионов [46, 161]. В период 1903—1914 гг. подобные измерения проводились для изучения равновесия ряда комплексов ионов металлов и слабых кислот [44, 74, 130, 173, 186, 194]. С тех пор потенциометрический метод широко используется во многих областях химии растворов. Вообще говоря, это наиболее точный метод для изучения ионного равновесия. Потенциал возникает в результате двух основных явлений: окислительно-восстановительного равновесия и образования градиентов концентрации ионов через мембрану.

Если происходит обратимая реакция с переносом электронов

$$xX + yY + \ldots + ze \rightleftarrows pP + qQ + \ldots,$$

то потенциал, приобретаемый электродом в контакте с равновесной смесью форм P, Q, ..., X, Y, ..., определяется уравнением Нернста

$$E = {}^{T}E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{\{X\}^x \{Y\}^y \ldots}{\{P\}^p \{Q\}^q \ldots}, \tag{7-1}$$

где стандартный электродный потенциал ${}^{T}E_0$ является потенциалом, приобретаемым при условии, что активности всех форм равны единице. (Здесь будут использованы обозначения ЮПАКа [142].) Электрод может быть или инертным, как в окислительно-восстановительных системах, или составлен из одной участвующей формы. Согласно ранним работам, второй тип электрода рассматривается как электрод первого, второго или третьего рода в зависимости от того, одна, две или три отдельных фазы находятся в равновесии в растворе [148].

Уравнение (7-1) значительно упрощается, если активность чистого твердого вещества, жидкости или газа при атмосферном давлении принимается равной единице. Более того, если коэффициенты активности $\gamma_P$, $\gamma_Q$, ..., $\gamma_X$, $\gamma_Y$, ... поддерживать по-

стоянными, например применяя среду с постоянной ионной силой (гл. 2, разд. 1), то

$$E = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{[X]^x [Y]^y \ldots}{[P]^p [Q]^q \ldots}, \qquad (7\text{-}2)$$

где стандартный потенциал $E_0$ определяется уравнением

$$E_0 = {}^T E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{\gamma_X^x \gamma_Y^y \ldots}{\gamma_P^p \gamma_Q^q \ldots}.$$

Обычно следует избегать присутствия любого другого окислительного или восстановительного агента, который может реагировать с формами P, Q, X или Y. Например, для изучения катионов, которые являются сильными восстановителями, перхлорат натрия не подходит как фоновая соль.

Мембранные электроды приобретают потенциал, если растворы с обеих сторон мембраны имеют различные концентрации в отношении одного или более ионов. Поскольку не происходит никакого переноса электронов, такие электроды, в принципе, могут применяться в присутствии любого окислительного или восстановительного агента.

Электроды, применяемые обычно для изучения ионного равновесия, обратимы к ионам металла, протонам или анионам. Потенциал должен достигать величины, определяемой уравненением Нернста (7-1), через достаточно короткое время, в особенности при использовании техники титрования. Электрод также не должен разлагаться под действием раствора.

В разд. 1 гл. 7 кратко рассматриваются различные полуэлементы, каждый из которых состоит из электрода, находящегося в равновесии с одним или несколькими типами ионов и иногда в контакте с другим твердым веществом. Косая черта используется для обозначения границы между электродом и раствором или двумя растворами. Два твердых компонента в схематическом изображении электрода соединяются с помощью черты, например Ag(тв)-AgCl(тв).

Сочетание различных пар полуэлементов, которые образуют гальванический элемент, обсуждается в разд. 2 гл. 7. Остальная часть главы посвящена описанию потенциометрических экспериментов и анализу полученных результатов, причем предполагается, что температура и коэффициенты активности поддерживаются при измерениях постоянными, если не оговорено особо. Часто потенциометрические измерения проводятся в смешанных водно-органических растворителях, но, в принципе, они не отличаются от измерений, проводимых в водной среде.

## 1. ПОЛУЭЛЕМЕНТЫ

### А. Электроды, обратимые к ионам металлов

*Электроды первого рода.* Многие металлы $M$ подвергаются обратимой реакции

$$M^{z+} + ze = M\,(\text{тв})$$

при помещении их в раствор с ионами $M^{z+}$. Поскольку активность чистого твердого вещества или жидкости принята равной единице, то потенциал $E$, приобретенный металлом, определяется уравнением

$$E = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln b \qquad (7\text{-}3)$$

при условии, что коэффициенты активности достаточно контролируются. Твердые металлические электроды могут быть изготовлены в виде проволоки, стержня или листа, или покрытия из тонкой пленки металла на инертном электроде (например, на платине).

Некоторые затруднения могут возникнуть, если $M$ — поливалентный металл, ион $M^{z+}$ которого может восстанавливаться и переходить, таким образом, в ионы низшего заряда. Удовлетворительные результаты дают пары $Cu^{2+}/Cu$, $Au^{3+}/Au$, $In^{3+}/In$, так как константы равновесия реакций

$$Cu\,(\text{тв}) + Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cu^{+} \qquad K \sim 10^{-6}, \qquad [135]$$

$$2Au\,(\text{тв}) + Au^{3+} \rightleftarrows 3Au^{+} \qquad K \sim 10^{-10}, \qquad [135]$$

$$2In\,(\text{тв}) + In^{3+} \rightleftarrows 3In^{+} \qquad K \sim 10^{-8,8}, \qquad [221]$$

$$In\,(\text{тв}) + 2In^{3+} \rightleftarrows 3In^{2+} \qquad K < 10^{-7,7} \qquad [102,\ 221]$$

крайне малы. Однако это не так в случае реакции

$$Hg\,(\text{ж}) + Hg^{2+} \rightleftarrows Hg_2^{2+} \qquad K \sim 10^{2,2}, \qquad [107]$$

поскольку более 99% ртути(II) восстанавливается при равновесии жидкой ртутью. В присутствии галогенидных ионов $X^-$ измерения $[Hg^{2+}]$ должны проводиться при таких низких концентрациях свободных ионов ртути(I), чтобы не достигалось произведение растворимости $Hg_2X_2$ [29, 176]. Аналогично этому в присутствии растворимых комплексов ртути(I) определить $[Hg^{2+}_{\text{общ}}]$ можно лишь при условии, что известны константы ус-

тойчивости этих комплексов. Так как константы равновесия реакций

$$2Tl\,(тв) + Tl^{3+} \rightleftarrows 3Tl^{+} \qquad K \sim 10^{54},$$
$$Sn\,(тв) + Sn^{4+} \rightleftarrows 2Sn^{2+} \qquad K \sim 10^{10},$$
$$Pb\,(тв) + Pb^{4+} \rightleftarrows 2Pb^{2+} \qquad K \sim 10^{61}$$

очень велики [135], то ионы $Tl^{3+}$, $Sn^{4+}$ и $Pb^{4+}$ почти полностью восстанавливаются в присутствии соответствующего металла, поэтому металлические электроды не могут быть применены для определения их концентраций.

Равновесие между электродом и раствором достигается быстрее, если вместо металла используется амальгама M-Hg. В этих случаях значение $E_0$ зависит не только от природы пары $M^{z+}/M$, температуры и ионной силы, но также от концентрации $M$ в амальгаме. Обычно амальгамы получают или растворением металла в чистой ртути, или электролизом раствора соли металла с применением ртутного катода. Растворимость металлов в ртути меняется в широких пределах [196], причем часто образуются двухфазные амальгамы. В этих случаях концентрация металла в амальгаме может оставаться постоянной во всей области отношений концентраций металла к ртути. Поскольку большинство амальгам легко окисляется, воздух нужно тщательно удалять.

Полуэлементы типа $M^{z+}/M$ и $M^{z+}/M$-Hg были использованы для изучения комплексов ряда ионов металлов, которые представлены в табл. 7-1; много других примеров использования металлических и амальгамных электродов приводится в работах [38, 39]. В большинстве случаев металл $M$ является элементом побочной группы периодической таблицы. Амальгамы металлов главной подгруппы 1-й и 2-й групп разлагаются водой и не находят широкого применения для изучения равновесия. Тем не менее проточные амальгамные электроды могут применяться для водных растворов [114]. Джозеф [120] изучил взаимодействие протеинов с кальцием с помощью амальгамного электрода, защищенного от раствора целлофановым мешочком. Поведение металлических и амальгамных электродов подчиняется уравнению (7-3) вплоть до концентраций ионов металла $10^{-3}$—$10^{-4}$ $M$, но применение этого уравнения в более разбавленных растворах приводит к ошибкам. Верхний предел концентраций, для которых соблюдается уравнение (7-3), определяется тем, что невозможно поддерживать постоянными коэффициенты активности при больших изменениях ионной силы. Так, уравнение (7-3) применимо к растворам ионов $M^{z+}$ ($bM$), $Na^{+}(3 - zbM)$ и $ClO_4^-$ ($3M$) лишь в области $b \leqslant 0{,}01$ $M$ для двухвалентных ионов металлов и в области $b \leqslant 0{,}05$ $M$ для трех-

валентных [31]. Хотя пары $M^{z+}/M$ обычно используются в водных растворах, полуэлемент $Ag^{+}/Ag$ применяется для изучения комплексов серебра(I) как в смешанных водно-органических [134, 206], так и в чистых органических растворителях [11, 127, 169, 206].

*Таблица 7-1*

**Примеры использования металлических и амальгамных электродов**

| Полуэлемент $M^{z+}/M$ | | | Полуэлемент $M^{z+}/M\text{-}Hg$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| M | $M^{z+}$ | Литература | M Hg | $M^{z+}$ | Литература |
| Cu | $Cu^{+}$ | 44, 45, 184 | Cu-Hg | $Cu^{+}$ | 131 |
| Cu | $Cu^{2+}$ | 79, 179, 181 | Cu-Hg | $Cu^{2+}$ | 37, 84 |
| Ag | $Ag^{+}$ | 28, 164 | | | |
| Au | $Au^{+}$ | 41 | | | |
| Au | $Au^{3+}$ | 41, 90 | | | |
| Zn | $Zn^{2+}$ | 74, 130 | Zn-Hg | $Zn^{2+}$ | 20, 200 |
| Cd | $Cd^{2+}$ | 81, 117 | Cd-Hg | $Cd^{2+}$ | 138, 139, 215 |
| Hg | $Hg_2^{2+}$ | 107, 111 | | | |
| Hg | $Hg^{2+}$ | 12, 145, 176, 194 | | | |
| In | $In^{3+}$ | 208, 209 | In-Hg | $In^{3+}$ | 33 |
| Tl | $Tl^{+}$ | 75 | Tl-Hg | $Tl^{+}$ | 71, 163 |
| Sn | $Sn^{2+}$ | 175 | Sn-Hg | $Sn^{2+}$ | 214, 216 |
| Pb | $Pb^{2+}$ | 51, 103, 117, 126 | Pb-Hg | $Pb^{2+}$ | 94, 103 |
| Bi | $Bi^{3+}$ | 109 | Bi-Hg | $Bi^{3+}$ | 8, 168 |
| Fe | $Fe^{2+}$ | 75 | | | |
| Co | $Co^{2+}$ | 75 | | | |
| Ni | $Ni^{2+}$ | 75 | | | |
| Pd | $Pd^{2+}$ | 211 | | | |

*Электроды второго рода.* Поскольку реакции, происходящие на электродах полуэлементов, таких, как $Cu^{2+}$, $Cu_3As_2$(тв)/As(тв) и $Cu^{2+}$, CuO(тв)/$O_2$(г), Pt(тв) [148], могут быть соответственно представлены в виде уравнений

$$2As\,(\text{тв}) + 3Cu^{2+} + 6e \rightleftarrows Cu_3As_2\,(\text{тв})$$

и

$$O_2\,(\text{г}) + 2Cu^{2+} + 4e \rightleftarrows 2CuO\,(\text{тв}),$$

то оба равновесных потенциала при постоянной ионной силе среды являются функцией только концентрации свободных ионов меди(II). Тем не менее электроды такого типа, очевидно, не применялись для изучения комплексообразования.

*Электроды третьего рода.* Джозеф [121, 122] измерил концентрации свободных ионов металлов $M^{2+}$ главной подгруппы 2-й группы с помощью электрода

$$M^{2+},\ MC_2O_4\ (\text{тв}),\ PbC_2O_4\ (\text{тв})/Pb\text{-}Hg.$$

Поскольку реакцию, проходящую на электроде, можно написать как

$$PbC_2O_4\ (\text{тв}) + M^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb\ (Pb\text{-}Hg) + MC_2O_4\ (\text{тв}),$$

то потенциал электрода при постоянной ионной силе среды находится по уравнению (7-3), где значение $E_0$ опять-таки зависит от состава амальгамы. Этот электрод обратим в области $b > 10^{-3}$ *М*. Он был использован для изучения карбоксилатных и аминокарбоксилатных комплексов кальция, стронция и бария [121, 122]. Следует учитывать образование любых растворимых и нерастворимых комплексов свинца при строгом объяснении изменения потенциала в зависимости от концентрации свободного лиганда.

Другие примеры электродов третьего рода рассмотрены в работе Ле-Блана и Харнаппа [137].

*Окислительно-восстановительные системы.* Если платиновую фольгу или другой инертный электрод поместить в раствор, содержащий концентрации $\mathfrak{b}$ и $b$ двух ионов $M^{n+}$ и $M^{(n+z)+}$ соответственно одного металла в разновалентных состояниях, то уравнение (7-2) можно записать в следующем виде:

$$E = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{b}{\mathfrak{b}}, \qquad (7\text{-}4)$$

где $E_0$ при данной температуре в среде постоянной ионной силы величина постоянная, независимая от природы поверхности электрода. В присутствии лиганда A один или два иона металла могут быть закомплексованы, и тогда раствор представляет собой систему B, $\mathfrak{B}$, A, которая содержит два типа центральной группы (гл. 4, разд. 3). Поэтому объяснение изменения потенциала в зависимости от концентрации свободного лиганда (гл. 7, разд. 3) может оказаться более трудным для окислительно-восстановительных пар, чем для полуэлементов типа $M^{z+}/M$ или $M^{z+}/M\text{-}Hg$, обратимых к единственной форме $M^{z+}$.

Окислительно-восстановительное равновесие достигается медленно для целого ряда систем, особенно для таких, как $VO^{2+}$, $VO_2^+$, $U^{4+}$, $UO_2^{2+}$ и других ионов актинидов, в которых окисление сопровождается повышенным гидролизом [9, 124, 183]. В этих случаях $E$ является также функцией $h$. Равновесие достигается быстрее при введении очень малых количеств второй окислительно-восстановительной пары, *посредника*, который

может участвовать в окислительно-восстановительном равновесии с исследуемыми ионами металла [9, 149]. Значение $E$ для выбраного посредника должно быть по возможности близким к $E$ пары ионов $M^{n+}$, $M^{(n+z)+}$. Полученные результаты следует экстраполировать к нулевой концентрации посредника, чтобы избежать ошибки в определении потенциала, обусловленной либо комплексообразованием между посредником и ионами металла или лигандом, либо окислением или восстановлением ионов металла посредником. Необходимо проверять, чтобы эти результаты совпадали с результатами, полученными в отсутствие посредника, и чтобы потенциал полуэлемента

$$M^{n+}, M^{(n+z)+}, \text{посредник (конц.} \longrightarrow 0)/Pt \text{ или } Au$$

подчинялся уравнению (7-4).

Использование металлических окислительно-восстановительных полуэлементов ограничено металлами, которые могут существовать в двух или более валентных состояниях (т. е. переходными металлами или металлами побочных подгрупп). Для изучения комплексообразования были применены следующие пары: $Cu^{+}$, $Cu^{2+}$ [171]; $Ag^{+}$, $Ag^{3+}$ [193]; $Au^{+}$, $Au^{3+}$ [40, 89, 90]; $Hg_2^{2+}$, $Hg^{2+}$ [107, 111, 152]; $Tl^{+}$, $Tl^{3+}$ [30, 203]; $Ce^{3+}$, $Ce^{4+}$ [43, 195]; $U^{4+}$, $UO_2^{2+}$ [9, 105]; $Pu^{3+}$, $Pu^{4+}$ [60, 178]; $V^{2+}$, $V^{3+}$ [192]; $VO^{2+}$, $VO_2^{+}$ [72]; $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ [3, 69]; $Co^{2+}$, $Co^{3+}$ [36, 67, 132]. Другие примеры использования таких систем приведены в работах [38] и [39].

Окислительно-восстановительные потенциалы иногда измеряются в присутствии твердого вещества. Например, полуэлемент

$$Hg^{2+}, Hg_2^{2+}/Hg_2Cl_2 \text{ (тв)}, Pt$$

был использован для изучения хлоридных комплексов ртути(II). Так как реакция, происходящая на электроде, может быть записана как

$$2HgCl^{+} + 2e \rightleftarrows Hg_2Cl_2 \text{ (тв)},$$

то окислительно-восстановительный потенциал зависит только от переменной $[HgCl^{+}]$ и, следовательно, от $\alpha_1$ [145, 197]. Полуэлемент

$$Mn^{3+}, Mn^{2+}/MnF_2 \text{ (тв)}, Pt$$

был использован подобным образом при изучении фторидных комплексов марганца(III) [188].

Ломан [146] измерил окислительно-восстановительный потенциал пары 5,8-хинолиндиол $R(OH)_2$, 5,8-хинолиндион $RO_2$

в присутствии ионов никеля, с которыми диол образует плохо растворимый комплекс R(OH)ONi. Поскольку реакции, протекающие на электроде, могут быть записаны как

$$R(OH)_2 \cdot RO_2\ (тв) + Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows [R(OH)O]_2Ni\ (тв),$$

$$RO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows R(OH)_2,$$

то окислительно-восстановительный потенциал в растворе с постоянной кислотностью и постоянной ионной силой зависит только от концентрации свободных ионов никеля. Интересно было бы найти *индикаторные электроды*, обратимые к другим ионам металлов; системы такого типа оказались бы полезными для изучения ионного равновесия в растворе, особенно в тех случаях, когда нет иных обратимых металлических или амальгамных электродов.

*Мембранные электроды.* Если между двумя растворами, содержащими разные катионы или различные концентрации одного катиона, поместить мембраны, проницаемые для катионов и непроницаемые для анионов, то в таких мембранах возникает потенциал. Были сделаны попытки использовать селективные мембранные электроды для измерения активностей ионов металлов, особенно металлов главных подгрупп 1-й и 2-й групп, металлические или амальгамные электроды которых разлагаются водой и нет возможности найти подходящую окислительно-восстановительную систему. Большое число таких электродов рассматривается в работах [85, 204]. Первые исследования проводились с коллодием или гидратированными цеолитами, но позднее начали изготовлять мембраны из синтетических ионообменных смол, содержащих карбоновые, фосфоновые [158] или сульфогруппы, либо из стеарата бария [86], окиси графита [58] и неорганических осадков в парафиновом воске [80]. Ионы щелочных металлов, также как и протоны, были изучены с помощью стеклянного мембранного электрода. Потенциал мембраны обычно измеряется косвенным путем с помощью элементов типа

$$-\ \mathrm{RE}\,(1)/M^{z+}\ (\{M^{z+}\}_1)/\ \begin{matrix}\text{мембрана,}\\ \text{селективная}\\ \text{к катионам}\end{matrix}\ /M^{z+}\ (\{M^{z+}\}_2)/\mathrm{RE}\,(2)\ +,$$

где RE представляет собой полуэлемент сравнения (см. гл. 7, разд. 2) и $\{M^{z+}\}_1 \gg \{M^{z+}\}_2$. Если RE (1) и RE (2) имеют одинаковые электродные потенциалы, то разность потенциалов элемента будет равна потенциалу мембраны $E$. Если мембрана

полностью непроницаема для анионов, тогда

$$E=E_0+\frac{\mathscr{R}T}{zF}\ln\frac{\{M^{z+}\}_1}{\{M^{z+}\}_2}. \qquad (7\text{-}5)$$

Таким образом, если активность катиона с одной стороны мембраны известна, то с другой она может быть вычислена при условии, что потенциал асимметрии $E_0$ предварительно определен с помощью растворов, в которых $\{M^{z+}\}_1=\{M^{z+}\}_2$.

Шоссидон [57] изготовил синтетические ионообменные мембраны, для которых справедливо уравнение (7-5) и потенциал асимметрии равен нулю, когда $M^{z+}=Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$ или $Rb^+$. Соотношение (7-5) применяется также для ряда других систем, в которых $E_0 \neq 0$ [57, 158, 205]. Однако поведение многих предыдущих систем не может быть определено уравнением (7-5). В этих случаях неизвестные активности могут быть определены либо на основании эмпирической калибровочной кривой, либо, если нет потенциала асимметрии, с помощью титрования с нулевой точкой [87].

Хотя мембранные электроды применялись с большим успехом для измерения активностей катионов главной подгруппы 1-й и 2-й групп, они имеют ряд специфичных недостатков. В некоторых системах потенциал довольно чувствителен к скорости размешивания [187]. Более того, поскольку потенциал обычно зависит от активностей всех форм, которые могут взаимодействовать с мембраной, то интерпретация результатов усложняется, если присутствует более одного типа катиона как с одной стороны, так и с обеих сторон мембраны [25, 99, 205]. Вообще говоря, надежные измерения в значительной степени ограничиваются растворами, которые содержат только один катион, и в этих случаях не нужно использовать постоянную ионную среду для контроля коэффициентов активности. Однако, по-видимому, возможно разработать селективные мембраны, проницаемые для одних катионов и непроницаемые для других. Например, потенциал электрода из калийной глины (potassium clay) не зависит от концентрации ионов кальция, и предполагается [87], что растворы, содержащие пары катионов, можно будет исследовать с применением двух мембран с разной проницаемостью для двух ионов. Грегор и Схонхорн [86] сообщили, что многослойный стеарат бария с осью ориентации, перпендикулярной направлению переноса, обратим к ионам бария в присутствии ионов натрия. Равновесие достигается быстро, но так как электрод обладает большим сопротивлением, необходимо использовать ламповый потенциометр. В принципе таким же образом ориентированные мембранные электроды мо-

гут быть изготовлены из нерастворимой соли любого катиона или аниона.

Мембранные электроды были использованы для изучения взаимодействия ионов щелочных и щелочноземельных металлов с полиэлектролитами, такими, как протеины [54, 56] и мыла [55], а также для определения констант равновесия фосфатных комплексов щелочных металлов [189]. Если мембраны, специфичные для определенного катиона, будут работать с высокой степенью точности, то мембранные электроды найдут широкое применение для изучения равновесия комплексов катионов главной подгруппы 1-й и 2-й групп.

### Б. Электроды, обратимые к водородным ионам

Электроды этого типа особенно важны, но здесь они будут рассмотрены довольно кратко, так как уже достаточно хорошо представлены в работе Бейтса [22]. Их применение в смешанных и неводных растворителях обсуждалось также Стоком и Пурди [206].

*Водородный электрод.* Реакция

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2\,(г) \tag{7-6}$$

может протекать обратимо на поверхности различных металлов, например на платиновой черни. Если водород пропускается через инертный электрод, покрытый подходящим катализатором, то электрод принимает потенциал, определяемый уравнением

$$E = {}^{T}E_0 + \frac{\mathscr{R}T}{F} \ln \frac{\{H^+\}}{p_{H_2}^{1/2}}, \tag{7-7}$$

где ${}^{T}E_0$ для этого полуэлемента условно принимается за нуль. Парциальное давление водорода $p_{H_2}$ может быть вычислено [22] из барометрического давления $P$ с помощью выражения

$$p_{H_2} = P - p_{H_2O} + \frac{0{,}4d}{13{,}6 \cdot 760},$$

где $p_{H_2O}$ — давление паров воды при данной температуре и $d$ — глубина в миллиметрах, на которую опущена газовая трубка в раствор. Давление здесь выражено в атмосферах.

Полуэлемент $H^+/H_2$ (г), Pt обеспечивает наиболее точный метод определения концентрации водородных ионов или активности и может быть использован по всей шкале pH, хотя равновесие достигается довольно медленно. Однако его нельзя применять в присутствии веществ, восстанавливающихся водородом или отравляющих каталитическую поверхность и

подавляющих обратимость реакции (7-6). Методы приготовления полуэлементов и электродов наиболее полно рассматриваются Бейтсом [22].

*Металлоксидные электроды.* На полуэлементах, которые содержат электроды второго рода, такие, как

$$H^+,\ Sb_2O_3\,(\text{тв})/Sb\,(\text{тв}),$$

возможна реакция с переносом электрона

$$Sb_2O_3\,(\text{тв}) + 6H^+ + 6e \rightleftarrows 2Sb\,(\text{тв}) + 3H_2O\,(\text{ж}).$$

Хотя потенциалы электродов на основе окисей металлов могут линейно зависеть от $\ln\{H^+\}$ в ограниченной области pH, полуэлементы такого типа не дают очень точных результатов и поэтому мало применяются для количественного изучения равновесия в растворе.

*Хингидронный электрод.* Хингидрон является эквимолекулярным соединением бензохинона Q и гидрохинона $QH_2$. Оба вещества плохо растворимы в воде и участвуют в окислительно-восстановительном равновесии

$$Q + 2H^+ + 2e \rightleftarrows QH_2.$$

Инертный электрод (обычно платина или золото) при контактировании с твердым хингидроном и водородными ионами при постоянной ионной силе и при pH<8 быстро принимает потенциал, определяемый уравнением

$$E = E_0 + \frac{\mathscr{R}T}{F}\ln h. \qquad (7\text{-}8)$$

Хингидронную окислительно-восстановительную систему нельзя применять в щелочных растворах из-за ионизации и окисления гидрохинона при pH $\geqslant$ 8, а в сильно кислых растворах (pH<1) происходит ассоциация бензохинона с протонами [32]. Следует избегать присутствия ионов металлов [например, меди(II)], которые образуют комплексы с гидрохиноном [27], и веществ, которые окисляют или восстанавливают хингидрон. Кроме того, полуэлемент

$$H^+,\ QH_2,\ Q/Pt\,(\text{тв}) \quad \text{или} \quad Au\,(\text{тв})$$

неустойчив при хранении в течение длительного времени.

Несмотря на эти недостатки, хингидронный электрод использовался для ряда точных исследований равновесия в растворе [4, 84, 104, 123]. Он часто оказывается удобнее водородного электрода, так как быстрее достигается равновесие, и более точен в сравнении со стеклянным электродом. Подробности изго-

товления хингидронного полуэлемента даны Бейтсом в работе [22].

*Стеклянный электрод.* Стеклянные мембранные электроды были уже подробно рассмотрены в работах Доля [70], Кратца [128] и Бейтса [22]. Поэтому здесь приводится только их краткое описание.

Стеклянные мембраны, помещенные в кислоту, отличаются от мембран, изготовленных из глины, коллодия или смолы (стр. 165), тем, что они очень селективны к водородным ионам и потенциал мембраны может быть использован для измерения активности водородных ионов даже в присутствии других катионов. Поэтому стеклянные электроды могут применяться для определения концентрации $h$ водородных ионов в растворах с постоянной ионной силой, содержащих избыток, например, ионов натрия. Более того, комплексообразование между B и A часто изучается с помощью системы B, A, H (гл. 4, разд. 1). Применяя стеклянный электрод, можно определить концентрацию водородных ионов достаточно точно при условии, что B — ион одновалентного или двухвалентного металла, однако, по-видимому, присутствие высокозаряженных катионов, таких, как $In^{3+}$ и $Th^{4+}$, приводит к искажению показаний [34].

Имеется много типов стеклянных электродов (GE), большинство которых — активные мембраны в виде шарика на трубке, наполненной раствором определенной кислотности, в контакте с полуэлементом сравнения (RE) (гл. 7, разд. 2). Всю систему можно представить следующим образом:

$$RE/H^{+}/\text{стекл. мембрана} = GE.$$

Потенциал полуэлемента $H^+/GE$ при постоянной ионной силе определяется уравнением (7-8), где $E_0$ зависит от pH внутреннего раствора, потенциала полуэлемента сравнения, потенциала асимметрии мембраны, который незначительно меняется со временем. Область концентраций водородных ионов, в которой уравнение (7-8) сохраняет силу для данного электрода, зависит от типа стекла и его гидратации. Отклонения чаще всего встречаются в сильнокислых и в щелочных растворах. В последнем случае так называемая «щелочная ошибка» особенно заметна при высоких концентрациях катионов металлов главной подгрупы 1-й и 2-й групп, но при применении литиевого стекла она может быть значительно уменьшена. Область pH, в которой уравнение (7-8) справедливо для электродов, выпускаемых промышленностью, указывается в описании, но ее следует проверить экспериментально через частые интервалы (стр. 189).

Сокращение линейного участка графической зависимости $E(\ln h)$ и изменение потенциала асимметрии может происходить

в органических и водно-органических растворителях. Чтобы избежать дегидратации активной поверхности, не следует держать электроды в органическом растворителе слишком долгое время и при хранении их надо погружать в водный раствор [22, 213]. Однако при работе с концентрированными растворами перекиси водорода [65—98,7 вес. %] Митчелл и Винн-Джонс [155] нашли, что необходимо сохранять электроды в 50%-ной перекиси водорода, а Грюнвальд и др. [17] рекомендуют хранить стеклянные электроды в растворителях такого же состава, в которых они будут применены.

Так как сопротивление стеклянных электродов высоко (0,5—500 *мгом* при комнатной температуре), провода электродов и потенциометр следует тщательно заэкранировать и заземлить. Часто считают, что для работы со стеклянными электродами можно использовать только масляные термостаты из-за утечки, вызванной влажностью воздуха. Однако Ковингтон и Пру [62, 63] провели очень точные измерения, используя тщательно заземленный водяной термостат.

Если электрод имеет сопротивление более 10 *мгом*, то невозможно измерить потенциал с помощью обычного гальванометра и необходимо применять ламповый усилитель. Многие промышленные ламповые потенциометры, или «рН-метры», пригодны для использования со стеклянными электродами и в лучшем случае могут определять разность 0,1 *мв* [22]. Применяя лабораторные усилители, можно обнаружить меньшие изменения потенциала [16, 88, 129, 155]. На измерения с точностью 0,1 *мв* мало влияют изменения потенциала асимметрии, которые происходят в короткое время, и поэтому нет необходимости определять значение $E_0$ для стеклянного электрода с высоким сопротивлением более двух-трех раз в день. Таким образом, стеклянные электроды с большим сопротивлением в сочетании с хорошими промышленными рН-метрами (например, датский радиометр) позволяют проводить эксперименты с большей точностью.

Поведение электродов с сопротивлением менее 10 *мгом* может быть изучено без усилителя, при помощи обычного гальванометра, который улавливает изменения потенциала в 0,005 *мв*, т. е. изменения, сравнимые по величине с отклонениями потенциала асимметрии, которые могут происходить во время эксперимента. Ковингтон и Пру [62, 63] разработали метод устранения влияния этих отклонений (стр. 190), не применимый, однако, для титриметрических работ.

Несмотря на высокое сопротивление и изменение потенциала асимметрии, стеклянные электроды чрезвычайно ценны для изучения равновесия в растворах и имеют некоторые преиму-

щества перед другими электродами, которые обратимы к водородным ионам. Поскольку стеклянный электрод не связан с процессом переноса электронов, он может использоваться в присутствии окислителей, восстановителей или любого другого вещества, которое не воздействует на активную поверхность и не сорбируются ею. Не следует добавлять такие соединения, как хингидрон, которые могут участвовать в равновесии с протонами или ионами металлов. При осторожном обращении стеклянный электрод прост в использовании и достигает равновесия очень быстро.

### В. Электроды, обратимые к анионам

Хотя и возможно, в принципе, определять концентрацию галогенидных и гидроксильных ионов с помощью таких полуэлементов, как

$$Cl^-,\ Cl_2\ (г)/Pt\ (тв)$$

и

$$OH^-,\ O_2\ (г)/Pt\ (тв),$$

газовые электроды такого типа используются редко. Тем не менее подобный полуэлемент

$$I^-,\ I_2\ (тв)/Pt\ (тв)$$

был применен для изучения образования $I_3^-$ [118], гидролиза иода [157] и поглощения полииодидных ионов компонентами крахмала [15].

Концентрация гидроксильных ионов может быть найдена с помощью электрода, обратимого к водородным ионам (см. стр.190). Так как при постоянной ионной силе

$$[OH^-] = K_w h^{-1},$$

концентрация гидроксильных ионов вычисляется из измеренных значений $h$ при условии, что ионное произведение воды $K_w$ при данной ионной силе известно или может быть найдено. С другой стороны, электрод можно откалибровать в концентрациях гидроксильных ионов [73, 113]; в случае водородного электрода, например, это потребует определения соответствующего значения $E_0$ (стр. 190) для реакции, протекающей на электроде

$$2H_2O\ (ж) + 2e \rightleftarrows H_2\ (г) + 2OH^-.$$

Другие анионы (помимо гидроксильных) обычно изучаются с помощью электродов второго рода.

*Электроды второго рода.* Полуэлементы такого типа состоят из металлического электрода M, который находится в контакте

как с насыщенным раствором плохо растворимой соли $M_zX_x$, так и с избытком твердого вещества. Так как раствор содержит свободные анионы $X^{z-}$ при концентрации $a$, электродный потенциал определяется уравнением

$$E = E_0 - \frac{\mathscr{R}T}{zF} \ln a$$

при условии, что идет обратимая реакция

$$M_zX_x\,(\text{тв}) + xze \rightleftarrows zM\,(\text{тв}) + xX^{z-}.$$

Чаще всего полуэлементы состоят из плохо растворимых солей (например, галогенидных, сульфатных, карбоксилатных) серебра(I) или ртути(I) в контакте с соответствующим металлом. Металлические амальгамные электроды также применялись в сочетании с плохо растворимыми галогенидами меди(I), таллия(I) и свинца(II) или более растворимыми солями, например с фторидами цинка и кадмия [24, 114, 115]. Для галогенидных солей кобальта и никеля равновесие достигается быстрее при помощи платинового электрода, который находится в контакте с тонко размельченным металлом и твердой солью [115].

*Таблица 7-2*

**Электроды второго рода**

| $X^{z-}$ | Электроды | Литература |
|---|---|---|
| $F^-$ | Pb-Hg | 114 |
| $Cl^-$ | Ag | 116, 198 |
| | Hg | 115 |
| $Br^-$ | Ag | 116 |
| | Hg | 115 |
| $I^-$ | Ag | 116, 177 |
| | Hg | 115 |
| | Cu-Hg | 24 |
| $SO_4^{2-}$ | Ag | 143, 144 |
| | Hg | 83, 157 |
| | Pb-Hg | 65, 133 |
| $CNS^-$ | Ag | 217 |
| $CH_3COO^-$ | Hg | 2 |
| $(COO^-)_2$ | Ag | 1, 47 |

Несколько примеров анионов, которые были определены с помощью полуэлементов этого типа, приведено в табл. 7-2 наряду с наиболее распространенными электродами.

Галоидосеребряные электроды рассмотрены в деталях Янцом и Танигуши [116]. Найдено, что электроды на основе хлоридов и бромидов серебра и ртути(I), а также на основе сульфата ртути(I) хорошо работают в ряде органических и смешанных растворителей [59, 78, 83, 95, 116, 206].

Хотя электроды, обратимые к анионам, широко используются как электроды сравнения (гл. 7, разд. 2), они также могут применяться для измерения свободной концентрации лигандов, особенно тех, которые являются сопряженными основаниями сильных кислот (например, галогенидные ионы). В этих случаях следует проверять, можно ли пренебречь концентрацией растворимых анионных комплексов, образованных между M и X по реакции типа

$$M_zX_x\,(\text{тв}) + X^{z-} \rightleftarrows M_zX_{x+1}^{z-},$$

по сравнению с общей концентрацией лиганда X.

Электроды второго рода могут быть применены также для измерения свободной концентрации нейтральных молекул. Так, полуэлемент

$$\text{phenan},\ Hg_2\,(\text{phenan})_2\,(NO_3)_2\,(\text{тв})/Hg\,(\text{ж})$$

был использован для определения концентрации свободного лиганда в системах фенантролиновых комплексов металлов [13].

*Мембранные электроды.* Мембранные электроды применялись для изучения взаимодействия протеинов с рядом анионов малого радиуса, например с галогенидными, перхлоратными, сульфатными, нитратными, тиоцианатными, трихлорацетатными ионами. Первые исследователи применяли пленки коллодия [53, 202] и другие матрицы [19, 57, 85], обработанные органическими основаниями. Недавно были использованы мембраны из анионообменных смол [186 а, б]. Однако оба типа мембран неспецифичны и поэтому имеют такие же недостатки, как и большинство катионообменных мембранных электродов (гл. 7, разд. 1, А). Грегор и Соллнер [87] предположили, что имеется возможность разработать мембрану, которая реагировала бы лишь с однозарядными анионами (даже в присутствии двухзарядных). Однако необходима дальнейшая разработка анионообменных мембранных электродов, прежде чем они найдут широкое применение для количественного изучения равновесия в растворе.

## 2. ЭЛЕМЕНТЫ

Так как потенциал одного электрода нельзя измерить непосредственно, то определяют разность потенциалов, или электродвижущую силу (э. д. с.), между двумя электродами. Если

реакция, протекающая на электроде, включает реакцию окисления-восстановления, полуэлементы соединяют так, чтобы не было соприкосновения между окислительными и восстановительными агентами и восстанавливающиеся формы находились бы на отрицательном полюсе (—), а окисляющиеся на положительном (+). Кроме того, надо избегать контакта с воздухом [135].

Для изучения равновесия в растворах были использованы следующие гальванические элементы:

1. Элементы без жидкостного соединения, в которых два различных электрода погружены в один и тот же раствор электролита.

2. Элементы с жидкостным соединением, в которых электроды находятся в двух разных растворах, соединенных жидкостным соединением или солевым мостиком. Эти элементы могут быть либо концентрационными, в которых одинаковые электроды погружены в растворы с разными концентрациями соответствующего иона, либо химическими, составленными из двух различных полуэлементов.

Мембранные потенциалы обычно измеряются с помощью элементов, которые состоят из двух полуэлементов сравнения совместно с двумя растворами, разделенными селективной мембраной (стр. 165).

## А. Элементы без жидкостного соединения

Гальванический элемент без жидкостного соединения состоит из двух электродов, которые соответствуют различным ионам в общем растворе; э. д. с. элемента определяется разностью потенциалов двух полуэлементов. Примером может служить элемент

$$-\mathrm{Pt},\ H_2\ (\text{г};\ 1\ \textit{атм})/H^+,\ Cl^-/AgCl\ (\text{тв})\text{-}Ag\ (\text{тв})\ +, \qquad (7\text{-}9)$$

который подробно изучен Харнедом и другими [97]. Так как потенциалы $E_-$ и $E_+$ соответственно отрицательного и положительного полюсов при постоянной ионной силе определяются уравнениями

$$E_- = E_{0(-)} + \frac{\mathscr{R}T}{F} \ln h,$$

$$E_+ = E_{0(+)} - \frac{\mathscr{R}T}{F} \ln [Cl^-],$$

то э. д. с. элемента (7-9) равна

$$E = E_+ - E_- = E_0 - \frac{\mathscr{R}T}{F} \ln h\,[Cl^-], \qquad (7\text{-}10)$$

где $E_0 = E_{0(+)} - E_{0(-)}$. Если хлорид-ионы взаимодействуют с рассматриваемыми формами в незначительной степени, то их концентрация может поддерживаться постоянной во время измерений. В таких случаях полуэлемент $Cl^-/AgCl$(тв)-$Ag$(тв) действует как электрод сравнения (обозначаемый RE) и $E_+$ постоянен. Тогда э. д. с. ячейки Харнеда (7-9) определяется уравнением

$$E = E_0' - \frac{\mathcal{R}T}{F} \ln h, \tag{7-11}$$

где

$$E_0' = E_+ - E_{0(-)}. \tag{7-11a}$$

Величина $E_0'$ при соответствующей ионной силе определяется с помощью растворов известной кислотности; если ионная сила не поддерживается постоянной, то следует ввести поправку на изменение коэффициентов активности HCl [92]. Если $E_0'$ известно, то концентрация водородных ионов (или активность) в других растворах может быть вычислена из измеренной э. д. с. ячейки с помощью уравнения (7-11). Каломельный полуэлемент $Cl^-/Hg_2Cl_2$(тв)-$Hg$(ж) также применялся как электрод сравнения для точной работы [93, 108]. Элементы типа

$$- Pt, H_2 (г; 1 \textit{атм})/H^+, A, Cl^-/AgCl (тв)\text{-}Ag (тв) + \tag{7-12}$$

широко использовались для определения констант диссоциации слабых кислот $H_jA$ [97]. Если ионы металла B также присутствуют в электролитическом растворе, то, измеряя концентрацию водородных ионов, можно контролировать комплексообразование между A и B (гл. 4, разд. 1). Уравнение (7-11) справедливо лишь в том случае, если $\Sigma n [BCl_n] \ll Cl_{общ}$, хотя, в принципе, можно внести поправки, если B образует заметные концентрации хлор-комплексов с известной устойчивостью. Однако значение э. д. с. ячейки Харнеда успешно применялось как мера концентрации или активности водородных ионов при изучении карбоксилатных [66, 76], амино- и аминополикарбоксилатных [52, 77] и сульфатных [119, 159] комплексов ионов металлов главной подгруппы 2-й группы некоторых двухвалентных ионов первого переходного ряда и комплексов лантана(III). Ненадёжные результаты, полученные для триглицинатов кадмия, свинца и меди(II), были объяснены образованием заметных количеств хлоридных комплексов [77]. Элемент Харнеда был использован также для изучения равновесия в водных растворах диоксана [160].

Стеклянный электрод иногда используется вместо водородного в ячейке (7-12) для точных измерений [62]. Даже при использовании техники титрования элемент

$$-\ GE/H^+,\ A,\ B,\ Cl^-/AgCl\,(тв)\text{-}Ag\,(тв)\ + \qquad (7\text{-}13)$$

(хотя и не такой точный, как элемент Харнеда), возможно, дает более удовлетворительные результаты, чем обычная ячейка со стеклянным и каломельным электродами, которая включает жидкостное соединение (стр. 192). Так, Лам и Мартелл [147] использовали элемент (7-13) для изучения аминокарбоксилатных комплексов некоторых ионов двухвалентных металлов, причем присутствующий в растворе хлорид натрия служил как фоновый электролит и как источник хлорид-ионов для полуэлемента сравнения.

Водородный электрод также использовался как электрод сравнения в элементе

$$-\ Pt,\ H_2\,(г)/H^+,\ Cl^-,\ Pd^{2+}/Pd\,(тв)\ + \qquad (7\text{-}14)$$

при изучении хлор-комплексов палладия(II) [211]. Если кислотность и коэффициенты активности поддерживаются постоянными, то э. д. с. ячейки (7-14) является мерой свободной концентрации ионов палладия.

Интерпретация данных э. д. с. усложняется, если потенциалы обоих электродов меняются на протяжении серии измерений. Элементы типа

$$\begin{aligned}-\ M\text{-}Hg/M^{z+},\ X^-/AgX\,(тв)\text{-}Ag\,(тв)\ +&\\ \text{или}\ Hg_2X_2\,(тв)\text{-}Hg\,(ж),&\\ \text{или}\ NaF\,(тв)/Na\text{-}Hg&\qquad (7\text{-}15)\end{aligned}$$

применялись для изучения ряда галогенидов металлов [20, 21, 24, 65, 96, 114, 165, 207]. Измеренная э. д. с. при постоянной ионной силе определяется по уравнению

$$E = E_0 - \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln\,[M^{z+}]\,[X^-]^z = E_0 - \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln ba^z. \qquad (7\text{-}16)$$

Член $E_0$ является разностью между стандартными потенциалами двух полуэлементов, которые могут быть получены при экстраполяции суммы

$$E + \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln BA^z$$

к малым значениям $A$ и $B$, при которых никаких комплексов не образуется. Тогда отклонение этой суммы от $E_0$ при более высо-

ких концентрациях лиганда может быть приписано комплексообразованию. Элемент

$$M\text{-}Hg/M^{z+},\ SO_4^{2-}/PbSO_4\,(\text{тв})\text{-}Pb\text{-}Hg \qquad (7\text{-}15a)$$

подобным образом использовался для изучения сульфатных комплексов [64, 133]. Ячейки типа (7-15) и (7-15а) часто применялись без соблюдения постоянства ионной силы, и в этих случаях интерпретация представляется еще более затруднительной из-за изменения коэффициентов активности.

Аналогичные элементы без жидкостного соединения можно использовать для определения концентраций ионов металла и водорода и поэтому применяются для изучения систем В, А, Н (гл. 4, разд. 1). Так, например, Фронеус [84] использовал элемент

$$-\,GE/H^+,\ A,\ Cu^{2+}/Cu\text{-}Hg\ +, \qquad (7\text{-}17)$$

где А — хлорацетатный ион. Э. д. с. определяется уравнением

$$E = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F}\ln bh^{-2}, \qquad (7\text{-}18)$$

и значение $E_0$ можно найти с помощью ячейки, в которую не добавляется лиганд. Константы устойчивости вычисляются из зависимости $E$ от $B$ и $A$, как описано на стр. 202.

Так как окислительные и восстановительные формы у каждого электрода не должны соприкасаться друг с другом, элементы без жидкостного соединения редко используются для окислительно-восстановительных систем, таких, как $M^{(n+z)+}$, $M^{n+}$ и Q, $QH_2$, $H^+$. Более того, эти элементы могут быть использованы для изучения равновесия, включающего ион металла, только при условии, что один из электродов обратим к лигандам или ион металла заметно не взаимодействует с ионом, к которому обратим электрод сравнения (например, с хлорид-ионом). Поэтому потенциометрические изучения комплексов металлов чаще всего проводят на элементах с жидкостным соединением.

## Б. Элементы с жидкостным соединением

Э. д. с. ячейки, которая состоит из двух полуэлементов, связанных жидкостным соединением, определяется уравнением

$$E = E_+ - E_- + E_j,$$

где $E_j$ — потенциал, вызванный диффузией ионов через жидкостное соединение. Обычно эксперименты проводятся так, что состав раствора в одном полуэлементе меняется, в то время как в другом остается постоянным, особенно это удобно при

проведении титриметрических опытов. Реакции, протекающие в полуэлементе с переменной концентрацией исследуемого иона и в полуэлементе сравнения, могут быть или одинаковыми, как в концентрационном элементе, или различными, как в химически обратимом элементе.

*Концентрационные элементы.* Концентрационный элемент типа

$$-\,M \text{ или } M\text{-}Hg/M^{z+}\ (b_1)/M^{z+}\ (b_2)/M\text{-}Hg \text{ или } M+, \tag{7-19}$$

где $b_2 > b_1$, использовался в ряде исследований комплексов металлов [37, 51, 75, 79, 138, 139, 216]; при постоянной ионной среде э. д. с. определяется уравнением

$$E = E_j + \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln\frac{b_2}{b_1}. \tag{7-20}$$

Если $b_2$ постоянно в течение серии измерений, то

$$E = E_0 + E_j - \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln b_1, \tag{7-21}$$

где

$$E_0 = \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln b_2. \tag{7-21a}$$

Таким образом, если $b_2$ и $E_j$ (стр. 181) известны, изменение $E$ с прибавлением лиганда к полуэлементу с переменной концентрацией исследуемого иона является функцией $b(A)$, из которой могут быть вычислены константы устойчивости (гл. 5). Аналогичное уравнение определяет э. д. с. водородного концентрационного элемента [4, 84, 208]

$$-\,Pt/Q,\ QH_2,\ H^+\ (h_1)/H^+\ (h_2),\ QH_2,\ Q/Pt+,$$

который использовался для измерения $h_1$, и отсюда для вычисления констант устойчивости комплексов металла в системах B, A, H (гл. 4, разд. 1). Окислительно-восстановительный элемент

$$-\,Pt/Ce^{3+}\ (\mathfrak{b}_1),\ \ Ce^{4+}\ (b_1)/Ce^{4+}\ (b_2),\ \ Ce^{3+}\ (\mathfrak{b}_2)/Pt+$$

использовался для изучения гидролиза ионов церия [43]; если коэффициенты активности контролируются, то потенциал определяется по уравнению

$$E = E_j + \frac{\mathcal{R}T}{F}\ln\frac{\mathfrak{b}_1 b_2}{b_1 \mathfrak{b}_2}. \tag{7-22}$$

*Химические элементы.* Химические элементы с жидкостным соединением достаточно широко применялись для определения концентрации и активности ионов металлов, водородных ионов

и анионов. Если коэффициенты активности постоянны, то э. д. с. элемента такого типа определяется уравнением

$$E = E_0' + E_j - \frac{\mathfrak{R}T}{zF} \ln C, \qquad (7\text{-}23)$$

где $C$ — концентрационный член; $E_0'$ определяется по уравнению (7-11а) для элемента, содержащего положительный электрод сравнения, и по аналогичному уравнению

$$E_0' = E_{0(+)} - E_-$$

для элемента, содержащего отрицательный электрод сравнения. Некоторые обычно применяемые химические элементы, а также соответствующие члены $C$ приведены в табл. 7-3.

Каломельный электрод

$$Cl^-/Hg_2Cl_2\,(тв)\text{-}Hg\,(ж)$$

наиболее часто используется как полуэлемент сравнения, так как промышленные pH-метры предназначены для использования с элементом, состоящим из некоторых типов стеклянного электрода и каломельного электрода, погруженного в насыщенный раствор хлорида калия. Каломельный электрод используется также вместе с водородным, металлическим и амальгамным электродами. Однако из-за того, что значение $E_0$ для каломельного электрода слегка колеблется (и очень чувствительно к следам бромид-иона [35]), этот электрод довольно редко используется для очень точных измерений (ср., однако, [93, 108]). Наиболее удовлетворительной системой сравнения является полуэлемент $Ag^+/Ag$(тв), который был использован Силленом и сотрудниками при внимательном изучении гидролиза ионов металлов [104, 168, 183]. Серебряные электроды готовят по методу Брауна [50], и они сразу же достигают равновесия, если их сначала слегка покрыть хлоридом серебра с помощью электролиза в соляной кислоте, свободной от бромида [33, 199]. Они дают хорошие результаты в смесях диоксана с водой [153]. Другие полуэлементы сравнения включают электрод AgCl-Ag [31], водородный [110, 172, 178, 195] и хингидронный [9, 84] электроды, помещенные в растворы с постоянной кислотностью.

*Потенциал жидкостного соединения.* При наличии жидкостного соединения между раствором I на отрицательном полюсе и раствором II на положительном полюсе потенциал определяется уравнением

$$E_j = -\frac{\mathfrak{R}T}{F} \int_{I}^{II} \sum \frac{T_i}{z_i}\, d\ln\{i\}, \qquad (7\text{-}24)$$

где $z_i$ — заряд и $T_i$ — число переноса иона $i$ [22]. Таким образом, жидкостной потенциал будет тем больше, чем больше различие в концентрациях двух растворов, подвижности или заряда одного или более ионов.

*Таблица 7-3*

**Некоторые химические элементы с жидкостным соединением**

| Элемент | C |
|---|---|
| —Pt, $H_2$(г)/$H^+$($h$)/RE + | $h$ |
| —GE/$H^+$($h$) RE + | $h$ |
| —M или M-Hg/$M^{z+}$($b$)/RE + | $b$ |
| —Ag (тв)-AgX (тв)/$X^-$($a$)/RE + | $a^{-1}$ |
| —RE/$H^+$($h$), $QH_2$ (тв), Q(тв)/Pt + | $h^{-1}$ |
| —RE/$M^{z+}$($b$)/M или M-Hg + | $b^{-1}$ |
| —RE/$M^{(n+z)+}$($b$), $M^{n+}$($\mathfrak{b}$)/Pt + | $\mathfrak{b}\, b^{-1}$ |

Если растворы в двух полуэлементах почти одинакового состава, как в элементе Дирксе [68]

$$\text{Zn (тв)/ZnO (тв)},\quad \text{KOH } (xM)/\text{KOH } (xM)/\text{H}_2 \text{ (г)}, \text{ Pt},$$

то жидкостным потенциалом $E_j$ можно пренебречь. Значение $E_j$ также мало, если ион в одном растворе электролита замещен другим ионом того же заряда примерно одинаковой подвижности и той же концентрации. Отсюда Вандерзи и сотрудники справедливо предполагают, что $E_j \sim 0$ для элементов [214—216]

$$-\text{M-Hg}\left|\begin{array}{ll} \text{M}(\text{ClO}_4)_2 & BM \\ \text{HClO}_4 & HM \\ \text{NaClO}_4 & (3-2B-H-A)\,M \\ \text{NaX} & A\,(\leqslant 0{,}6)\,M \end{array}\right|\begin{array}{ll} \text{M}(\text{ClO}_4)_2 & BM \\ \text{HClO}_4 & HM \\ \text{NaClO}_4 & (3-2B-H)\,M \\ & \end{array}\left|\text{M-Hg}+.\right.$$

Во многих элементах потенциал жидкостного соединения может быть значительно уменьшен с помощью солевого моста, помещаемого на границе двух растворов. Если концентрация электролита в мосте намного больше, чем в полуэлементах, то потенциалы на каждом конце моста будут определяться в основном составом солевого моста. Более того, если числа переноса катиона и аниона для моста приблизительно равны, то оба потенциала будут почти одинаковы, но с разными знаками, и поэтому значение $E_j$ будет приближаться к нулю. Хлорид калия и нитрат аммония — наиболее подходящие электролиты для

заполнения мостов в элементах, в которых небольшие концентрации хлорид- или нитрат-ионов не участвуют в равновесии. Насыщенный раствор хлорида калия применяется как в солевых мостах, так и в растворах сравнения во многих продажных каломельных электродах. При тщательном исследовании комплексообразования ионов металлов в перхлоратной среде следует избегать следов хлорид- и нитрат-ионов из солевого моста, и в этом случае для заполнения моста наиболее пригоден раствор перхлората натрия. Эффективность солевого моста подтверждается тем фактом, что если жидкостной потенциал полностью исключен, то измеренный потенциал элемента не зависит от концентрации электролита в мосте. Даже, если потенциалом жидкостного соединения нельзя пренебречь, солевой мост часто необходим для того, чтобы предотвратить диффузию ионов из одного полуэлемента в другой. Иногда жидкостные соединения выполняются в виде моста, наполненного электролитом в агар-агаре, но так как с ними получаются невоспроизводимые результаты, их не следует применять при точных работах.

Если два полуэлемента содержат заметно разные концентрации водородных или гидроксильных ионов, которые обладают довольно высокой подвижностью, то не представляется возможным ни полностью исключить жидкостной потенциал, ни пренебречь им. Значение $E_j$ для элементов этого типа лучше всего определяется экспериментально в виде зависимости от состава раствора [10, 35]. Воспроизводимость и удобство различных типов жидкостного соединения рассмотрены Бейтсом [22]. Форму соединения следует выбрать такой, чтобы предотвратить смешивание под действием силы тяжести и сделать возможной только диффузию ионов [35]. Удовлетворительная комбинация полуэлемента сравнения, солевого моста и жидкостного соединения J-образной формы разработана Форслингом, Хиетаненом и Силленом [82] и показана на рис. 38. В работе [35] было показано, что S-образное соединение (рис. 38) дает менее удовлетворительные результаты.

Такое жидкостное соединение применяли Бидерманн и Силлен [35] для изучения элементов

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — Pt, $H_2$ (г)<br>или<br>— Ag (тв)-AgX (тв) | Анализируемый раствор | $NaClO_4$ (3*M*) | CE + | (7-25а) |

и

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — CE | $NaClO_4$ (3*M*) | Анализируемый раствор | Электрод, обратимый к ионам металла или протонам | +, |

(7-25б)

где состав изучаемого раствора был таким: $[H^+] = h (0 < h < 0{,}6M)$; $[M^{z+}] = B (\sim 0{,}01M)$; $[Na^+] = 3 - h - zBM$; $[ClO_4^-] + [X^-] = 3M$. Электрод сравнения CE состоял из полуэлемента

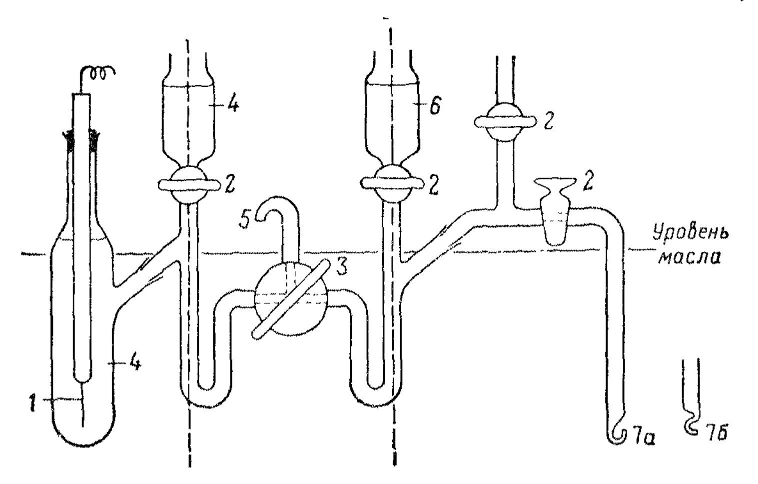



**Рис. 38.** Полуэлемент сравнения типа «Вильгельм» с жидкостным соединением.

1 — серебряный электрод; 2 — двухходовые краны; 3 — трехходовой кран; 4 — 0,01 *M* $AgClO_4$ + 2,99 *M* $NaClO_4$; 5 — выход; 6 — 3*M* $NaClO_4$; 7*а* — жидкостное соединение J-образной формы; 7*б* — жидкостное соединение S-образной формы.

каломель — хлорид натрия. Потенциал измерялся в зависимости от $h$ в растворах, в которых не происходило заметного гидролиза иона металла. Величина

$$E + \frac{\mathscr{R}T}{zF} \ln C = E_0' + E_j' \tag{7-26}$$

была рассчитана из известных концентрационных переменных $C$ (табл. 7-3) и экстраполировалась на нулевое значение $h$, давая постоянную $E_0'$, которая включает теперь постоянный потенциал жидкостного соединения между полуэлементом сравнения и солевым мостом из перхлората натрия, а также члены $E_+$ и $E_{0(-)}$ или $E_{0(+)}$ и $E_-$ [ср. уравнение (7-23)]. Отклонения значений $E + \mathscr{R}T (\ln C)/zF$ от $E_0'$ при высокой кислотности могут быть выражены величиной $E_j'$, которая включает потенциал

жидкостного соединения $E_j$ наряду с любым изменением коэффициентов активности. Для элементов, электроды которых обратимы к ионам $H^+$, $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, $Cu^{2+}$ и к различным валентным формам $[Fe^{3+}]/Fe^{2+}$, значение $|E'_j|$ является функцией

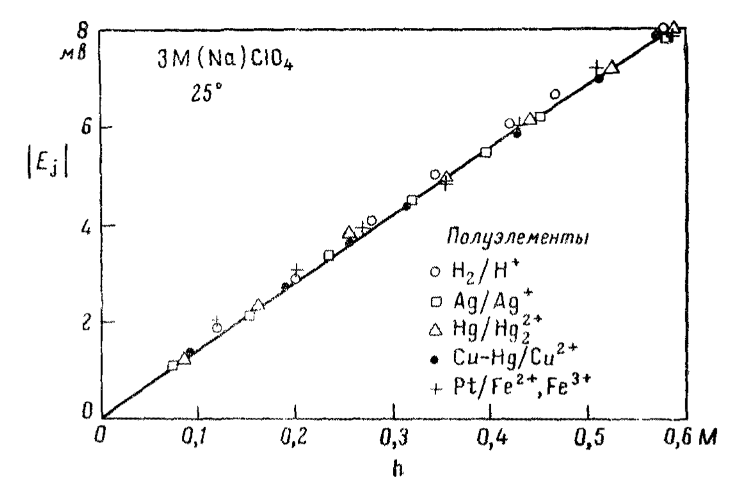



Рис. 39. Зависимость жидкостного потенциала элементов (7-25) от концентрации водородных ионов. Сплошная кривая рассчитывается по уравнению Гендерсона (7-27) с $d = 1{,}95$, [35].

только от $h$ и не зависит от природы и концентрации катиона, если предположить, что $|E'_j| = |E_j|$ и что коэффициенты активности катионов остаются постоянными (ср. гл. 2, разд.1, В). Другая зависимость $|E'_j|(h)$, полученная в присутствии галогенидных ионов $X^-$, указывает, что концентрация водородных ионов влияет на коэффициенты активности анионов и на потенциал жидкостного соединения.

Элемент с жидкостным соединением (7-25а) при отсутствии всех анионов, кроме перхлоратных и гидроксильных, представляет собой

$$-\ Na^+\ (3 - hM),\ H^+\ (hM),\ ClO_4^-\ (3M)/NaClO_4\ (3M)\ +,$$

и результаты Бидерманна и Силлена, показанные на рис. 39, согласуются с соответствующей формой уравнения Гендерсона [100] для сплошной границы смеси. Так, при 25°

$$E_j = 59{,}15 \lg\left(1 + \frac{dh}{3}\right) \textit{мв}, \qquad (7\text{-}27)$$

где $d$ — регулируемый параметр. Экспериментальное значение $d_{\text{набл}}=1{,}95$ ниже теоретической величины Гендерсона, которая определяется выражением

$$d_{\text{вычисл}}=\frac{\Lambda_{3M\,HClO_4}-\Lambda_{3M\,NaClO_4}}{\Lambda_{3M\,NaClO_4}}=3{,}3, \qquad (7\text{-}28)$$

где $\Lambda$ — эквивалентная электропроводность. В области $0<h<$ $<0{,}3\ M$ уравнение (7-27), где $d=1{,}95\pm0{,}08$, можно упростить [35, 183] до следующего вида:

$$E_j=\omega h, \qquad (7\text{-}29)$$

где $\omega=16{,}5\pm0{,}5$ *мв·моль*$^{-1}$ при 25°. Для элементов типа (7-25 б), в которых переменный полуэлемент (т. е. полуэлемент с переменной концентрацией исследуемого иона) образует положительный полюс, знак $\omega$ меняется на обратный. Для элементов, в которых используется хингидронный электрод,

$$E_j'=E_j+\delta\simeq-19h\ \textit{мв}\cdot\textit{моль}^{-1}, \qquad (7\text{-}30)$$

где $\delta$ — поправка на ассоциацию между хиноном и протонами в кислом растворе [32]. Таким образом, потенциал жидкостного соединения в элементах, в которых используются растворы с известной кислотностью, может быть легко рассчитан при помощи уравнения (7-29) или (7-30). Потенциал жидкостного соединения в элементе, содержащем водородные ионы в растворе с известной кислотностью, следует находить последовательным приближением с помощью уравнений (7-23) и (7-29) или (7-30). Значение $E_j$ для элемента типа (7-25), содержащего щелочной раствор, может быть получено аналогичным образом с помощью соотношения

$$E_j=\omega'[OH^-].$$

При 25° $\omega'=-9\pm1$ *мв. моль*$^{-1}$ для элементов типа (7-25а); для элементов типа (7-25б) знак снова меняется на обратный. Поэтому потенциал жидкостного соединения элементов типа (7-25) при 25° всегда менее $\pm0{,}2$ *мв* для растворов, в которых $2<pH<12$.

Силлен и Экедаль [199] показали, что уравнение типа уравнения Гендерсона с $d_{\text{набл}}<d_{\text{вычисл}}$ применимо к границам $H^+/Ag^+$ в 0,1 $M$ растворах нитратов при условии, что менее половины ионов серебра замещены протонами; при более высоких кислотностях член $d$ перестает быть постоянным и зависит от $h$.

В таких случаях можно ввести второй параметр [199] или значение $E_j$ в данном растворе может быть получено интерполяцией ранее полученной графической зависимости $E_j$ от $h$.

Хотя Бидерманн, Силлен и Экедаль [35, 199] показали, что из ионных подвижностей с помощью соотношения Гендерсона нельзя вычислять потенциал жидкостного соединения [42, 140, 141], уравнение (7-27) все же пригодно для установления того факта, соответствует ли экспериментальное значение

$$E+\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln C-E_0'$$

правильному порядку величины потенциала жидкостного соединения и не влияют ли на него неучтенные равновесия, такие, как гидролиз ионов металла, протонирование хинона [32] или димеризация карбоновых кислот [153].

Уравнение (7-27) указывает на то, что влияние концентрации водородных ионов на жидкостной потенциал увеличивается с уменьшением концентрации инертного электролита. Например, потенциалы жидкостного соединения типа

$$-\,H^+\,(hM),\quad Na^+\,(x-hM),\quad ClO_4^-\,(xM)/NaClO_4\,(xM)\,+$$

при 25° определяются следующим образом:

| $x$ | $\lvert E_j \rvert$ | Литература |
|---|---|---|
| 3,0 | 16,5$h$ | [183] |
| 1,0 | 63$h$ | [183] |
| 0,1 | 440$h$ | [73] |

Поэтому высокая концентрация фоновой соли позволяет устранить потенциал жидкостного соединения и, кроме этого, контролировать коэффициенты активности [35, 162]. Так как очень высокие значения потенциала жидкостного соединения получаются на границе водного и органического слоев, то, если возможно, следует применять одинаковый растворитель при составлении двух полуэлементов. Использование элементов, которые содержат границу между двумя различными растворителями (например, попытки измерить pH раствора в органическом или смешанном растворителе с помощью стеклянного электрода и водного каломельного полуэлемента) оправдано при условии, что принимаются тщательные меры для нахождения или устранения жидкостного потенциала (стр. 193).

## 3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ Э. Д. С.

Потенциалы различных типов элементов, приведенных в разд. 2 гл. 7, могут быть представлены уравнением

$$E = E_0' + E_j - \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln C \tag{7-23}$$

при условии, что каждый полуэлемент подчиняется уравнению Нернста (7-1). Здесь $E_0'$ — постоянно для данной ячейки, $E_j$ равно нулю для элементов без жидкостного соединения и $C$ — член, выражающий активность или концентрацию. Если не оговорено особо, то далее везде предполагается, что:

1. Коэффициенты активности поддерживаются постоянными, так что $C$ зависит только от концентрации одной или нескольких форм.
2. Температура ячейки контролируется с точностью $\pm 0{,}05°$.
3. Жидкостной потенциал $E_j$ пренебрежимо мал или может быть определен, как описано в предыдущем разделе.
4. Значение $E_0'$ может быть определено с помощью растворов, в которых $C$ известно (гл. 7, разд. 2).

При выполнении этих условий величина

$$E' = E - E_0' - E_j = -\frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln C \tag{7-31}$$

может быть найдена из измеренного потенциала $E$, если для каждой данной ячейки справедливость уравнения (7-23) проверяется с помощью растворов, в которых $C$ известно. Интерпретация результатов, полученных с помощью ячейки, в которой переменна только одна концентрация, будет основана на измерениях, проведенных с помощью металлических, водородных, анионных или окислительно-восстановительных электродов. Будет также рассмотрена интерпретация измерений, проведенных на элементах, не имеющих электрода сравнения, для которых $C$ — сложная концентрационная переменная.

В этом разделе предполагается, что образуются только моноядерные формы. Расчеты констант устойчивости по данным $E$ ($B$, $A$) или по $E$($B$, $A$, $H$) для полиядерных и смешанных систем обсуждаются в гл. 17 и 18.

### А. Ячейки с одной переменной концентрацией

*Металлические электроды.* Если полуэлемент с переменной концентрацией исследуемого иона состоит из электрода, обратимого к свободным ионам металла с концентрацией $b$, и яв-

ляется отрицательным полюсом элемента, тогда

$$E' = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln b$$

и

$$E' + \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln B = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln \alpha_0. \qquad (7\text{-}32)$$

Таким образом, если $E'$ определено для растворов с известными общими концентрациями $B$ и $A$ металла и лиганда соответственно, то может быть найдена функция $\alpha_0(A)$. Тогда соответствующие значения концентрации $a$ свободного лиганда находятся, как описано в разд. 2, А гл. 3, и константы устойчивости вычисляются из функции $\alpha_0(a)$ или последовательной экстраполяцией по методу Ледена [138, 139], или подгонкой кривых (гл. 5).

Вычисление $\alpha_0$ значительно упрощается, если общая концентрация металла $B$ и потенциал жидкостного соединения $E_j$ остаются постоянными во время измерений. Тогда потенциалы элемента в присутствии и отсутствие лиганда определяются соответственно уравнениями

$$E_A = E_0' + E_j - \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln b \qquad (7\text{-}33)$$

и

$$E_{A=0} = E_0' + E_j - \frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln B, \qquad (7\text{-}34)$$

и отсюда

$$(\Delta E)_B = (E_A - E_{A=0})_B = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln \alpha_0. \qquad (7\text{-}35)$$

Величина $\alpha_0$ может быть легко найдена по разности между двумя измерениями. При использовании титрования общую концентрацию металла удобно поддерживать постоянной с помощью титранта, который содержит ионы металла (с концентрацией $B$) и лиганд, или добавляя равные объемы раздельных растворов лиганда и ионов металла (с концентрацией $2B$). Приведенная обработка результатов может быть легко применена для элементов, в которых исследуемые ионы металла образуют положительный полюс.

Особенно полезна концентрационная ячейка

$$\begin{array}{c|ll|c|c} - & & & & + \\ \text{M или} & M^{z+} & (\text{общ. конц. } B) & M^{z+} \ (\text{общ. конц. } B) & \text{M или}, \\ \text{M-Hg} & A & (\text{общ. конц. } A) & & \text{M-Hg} \end{array} \qquad (7\text{-}36)$$

в которой оба полуэлемента содержат одинаковые общие концентрации металла и только один из них содержит лиганд; если $E_j=0$, то потенциал определяется уравнением

$$(E)_B = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln\alpha_0. \tag{7-37}$$

Функция $\alpha_0(a)$ и отсюда константы устойчивости получаются из пар значений $(E)_B$, $A$, как описано в гл. 5 и в разд. 2, А гл. 3.

Несколько отличный подход к анализу измерений $(\Delta E)_B$ и $(E)_B$ был использован Фронеусом [7, 10, 84, 164]. Так как из уравнений (7-35) и (7-37) следует, что величина

$$X = (\Delta E)_B = (E)_B = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}\ln\alpha_0 \tag{7-38}$$

зависит только от концентрации свободного лиганда, то значение $\bar{n}$ может быть получено методом соответственных растворов (гл. 3, разд. 2, А) с помощью наборов графических зависимостей $X(A)_B$ и $A(B)_X$. Значения концентраций свободного лиганда можно также получить этим методом, если комплексы очень слабые ($\beta_1 \lesssim 1{,}500$ *л. моль*$^{-1}$) и $a$ заметно отличается от нуля. Концентрация свободного лиганда в системах, которые содержат сильные комплексы, может быть рассчитана по данным $\bar{n}$, $\alpha_0$, как описано в разд. 2, А гл. 3.

Иногда удобно включить лиганд в обе половины концентрационного элемента, например, для подавления гидролиза или для уменьшения потенциала жидкостного соединения. Потенциалы $(E)_B$ гипотетической ячейки (7-36) находят из потенциалов $(E')_B$ ячейки [51]

| — | | | + | |
|---|---|---|---|---|
| M или M-Hg | $M^{z+}$ (общ. конц. $B$)<br>A (общ. конц. $A$) | $M^{z+}$ (общ. конц. $B$)<br>A (общ. конц. $A_{сравн}$) | M или. M-Hg | (7-39) |

Общая концентрация лиганда $A_{сравн}$ в полуэлементе сравнения остается постоянной, а концентрация $A$ лиганда в левом полуэлементе увеличивается от минимального значения $A_{сравн}$. Измеряя потенциалы $(E')_B$ и экстраполируя графическую зависимость $(E')_B$ от $A$, получают отрицательную э. д. с., соответствующую $A=0$. Тогда

$$(E)_B = (E')_B - \lim_{A_{сравн}\to 0}(E')_B. \tag{7-40}$$

Металлические и амальгамные электроды широко используются при изучении комплексов металлов как для прямых измерений $\alpha_0$ в системах B, A комплексов катионов (табл. 7-1), так и для определения $\alpha_0$ в системах B, $\mathfrak{B}$, A; B, $\mathfrak{B}$, A, H и

B, 𝔅, A, 𝔄, в которых происходит конкурирующее комплексообразование с вспомогательным ионом металла (гл. 4, разд. 3 и 6). Оба типа этого метода могут применяться к комплексам неосновных лигандов (не щелочных), которые нельзя исследовать, измеряя концентрацию водородных ионов. Более того, металлические и амальгамные электроды часто используются в сочетании с измерениями концентрации водородных ионов для получения величин $\alpha_0(a)$ в системах B, A, H. Поскольку эти электроды обладают низким сопротивлением, э. д. с. можно измерить довольно точно с помощью мостикового потенциометра, и так как потенциал является линейной функцией от $\lg b$, то можно изучить широкую область концентраций ионов металла. Поэтому металлические электроды особенно ценны для изучения полиядерных систем, в которых $B$ следует изменять в максимально широких пределах (гл. 17). (Однако исследование всех систем следует проводить при нескольких общих концентрациях металла, чтобы проверить, присутствуют ли только моноядерные формы.) Ввиду точности и применимости в широкой области концентраций потенциометрия с применением металлических электродов является наиболее ценным экспериментальным методом для исследования конкурирующего комплексообразования в системах B, 𝔅, A. Измерение концентрации ионов металлов облегчает изучение смешанных коплексов (гл. 18).

*Водородные электроды.* Э. д. с. элемента, который содержит положительный электрод сравнения и отрицательный электрод, обратимый к водородным ионам, определяется уравнением

$$E = E_0' + E_j - \frac{\mathcal{R}T}{F} \ln h, \qquad (7\text{-}41)$$

и если $E_j$ постоянно или пренебрежимо мало по сравнению с $E_0'$, то величину $(E_0' + E_j)$ можно измерить с помощью растворов, в которых $h$ известно. Концентрация водородных ионов в растворах с неизвестной кислотностью вычисляется затем из измеренного потенциала $E$. В системах, где $E_j$ не постоянно при исследуемой кислотности, величина $E_0'$ определяется экстраполяцией $(E + \mathcal{R}TF^{-1}\ln h)$ к нулевой концентрации водородных ионов, как описано в разд. 2, Б гл. 7. Значения $h$ и $E_j$ в неизвестных растворах следует определять последовательным приближением (стр. 184). Проверкой стеклянного электрода служит постоянство потенциала элемента

$$-\ \mathrm{GE}/\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2\,(\mathrm{г}),\ \mathrm{Pt}\,+$$

или

$$-\ \mathrm{GE}/\mathrm{H}^+\ (h > 10^{-8}M),\ \mathrm{Q},\ \mathrm{QH}_2/\mathrm{Pt}\,+$$

в исследуемой области pH. Метод можно применять для любых водных, смешанных или органических растворов при условии, что коэффициенты активности можно поддерживать постоянными и что э. д. с. водородного полуэлемента точно описывается уравнением (7-41).

Водородные и стеклянные электроды, пригодные для использования в щелочной среде, можно также применять для нахождения концентрации гидроксильных ионов; значение $(E_0' + E_j + \mathscr{R}TF^{-1}\ln K_w)$ для растворов с известной концентрацией гидроксильных ионов находится из соотношения

$$E = E_0' + E_j - \frac{\mathscr{R}T}{F}\ln K_w + \frac{\mathscr{R}T}{F}\ln[OH^-] \qquad (7\text{-}42)$$

для элемента, в котором переменный полуэлемент снова становится катодом.

Точную величину ионного произведения воды $K_w$ можно получить с помощью водородного электрода в ряде стандартных растворов как сильной кислоты, так и сильной щелочи в соответствующей ионной среде [73, 113]. Экспериментальная зависимость $(E + \mathscr{R}TF^{-1}\ln h)$ от $h$ для кислых растворов изображается графически и экстраполируется к нулевому значению $h=0$, давая при этом величину $E_0'$. Подобным образом строя графическую зависимость экспериментальных значений $(E - \mathscr{R}TF^{-1}\ln[OH])$ от $[OH]$ для щелочных растворов и экстраполируя ее на нулевое значение $[OH^-]=0$, получают величину $(E_0' \mathscr{R}TF^{-1}\ln K_w)$ и затем вычисляют $K_w$.

Использование стеклянных электродов с низким сопротивлением для очень точных измерений концентрации водородных ионов рассмотрели Ковингтон и Пру [62]. Влияние изменения потенциала асимметрии со временем можно устранить с помощью одного и того же стеклянного электрода в двух ячейках без жидкостного соединения и с идентичными полуэлементами сравнения

Ячейка I — GE/H$^+$ $(h_1 M)$/RE +,

Ячейка II — GE/H$^+$ $(h_2 M)$/RE +.

Стеклянный электрод сначала помещают в ячейку I и измеряют э. д. с. $E_I$ с минутными интервалами в течение 10 *мин*. Затем электрод удаляют, быстро промывают раствором с концентрацией водородных ионов $h_2$ при температуре ячеек I и II и погружают в ячейку II. Потенциал $E_{II}$ второй ячейки измеряют также в течение 10 *мин* с минутными интервалами. После промывания электрод снова помещают в ячейку I и процесс повто-

ряют. Откладывая на графике значения $E_{\mathrm{I}}$ и $E_{\mathrm{II}}$ в зависимости от времени $t$ и экстраполируя, получают потенциалы, возникающие к моменту переноса электрода из одной ячейки в другую

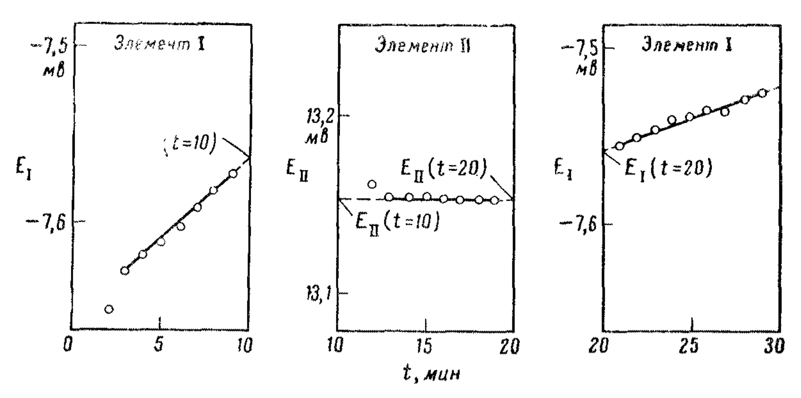



Рис. 40. Зависимость потенциалов $E_{\mathrm{I}}$ и $E_{\mathrm{II}}$ от времени $t$ [62].

(см. рис. 40). В этот момент потенциал асимметрии одинаков в каждой ячейке и

$$(E_{\mathrm{I}} - E_{\mathrm{II}})_t = -\frac{\mathcal{R}T}{F}\ln\frac{h_1}{h_2}.$$

Таким образом, если концентрация водородных ионов в одной ячейке известна, то в другой она может быть вычислена. Методика Ковингтона и Пру не подходит для титриметрической техники и, возможно, не нужна, если не требуется точность выше $\pm 0,1$ *мв*.

Измерение концентрации свободных водородных ионов в растворах с различным аналитическим составом можно использовать для изучения ряда типов равновесия, включающего протоны. Так, для системы Н, А можно записать, что

$$\bar{n}_{\mathrm{H}} = \frac{H - h + [\mathrm{OH^-}]}{A}, \tag{4-1}$$

где $H$ — общая концентрация диссоциируемого водорода [уравнение (4-2)], и причем концентрацией $[\mathrm{OH^-}]$ обычно можно пренебречь в растворах с $\mathrm{pH}<7$. Стехиометрические константы равновесия образования кислот $H_jA$ можно вычислить по экспериментальной зависимости $\bar{n}_{\mathrm{H}}(h)$ одним из обычных методов (гл. 5). Степень образования гидроксокомплексов ионов металлов определяется аналогично:

$$\bar{n} = \frac{h - H - [\mathrm{OH^-}]}{B}, \tag{7-43}$$

и константы гидролиза $\varkappa_n$ (стр. 21) вычисляются из функции $\bar{n}(h)$ или, если присутствуют полиядерные формы, из функций $\bar{n}(h, B)$ (гл. 17). Измерения концентрации водородных ионов можно также провести для изучения комплексообразования в целом ряде систем B, A, H, где лиганд A способен соединяться с протонами; применимость этого метода и вычисление констант устойчивости из экспериментальной функции $h(B, A, H)$ рассматриваются в разд. 1 гл. 4.

Однако равновесия, включающие протоны, редко изучались точным и простым методом, описанным выше. Активность водородных ионов чаще определялась с помощью элемента

$$-\text{GE}/\text{H}^+/\text{KCl (насыщ)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2\ \text{(тв)-Hg (ж)}+$$

в сочетании промышленным pH-метром, который дает прямое измерение разности в $\text{pH}=-\lg\{\text{H}\}$ между двумя растворами при одинаковой температуре. Сначала сравнивают два буферных раствора с известной активностью водородных ионов для гарантии, что $E_j$ остается одинаковым в двух ячейках и что производная $d(E-E_0'-E_j)/d\,\text{pH}$ равна 2,303 $\mathcal{R}T/F$. Если прибор дает правильное значение ΔpH, он стандартизуется, и значение pH любого испытуемого раствора, находящегося между двумя стандартными буферными растворами, можно отсчитать прямо по шкале вольтметра; pH-метр следует стандартизировать для каждой выбранной температуры потому, что промышленные температурные компенсаторы не всегда достаточно надежны для точной работы [22, 61].

Вычисление отношений концентраций или активностей для образования форм HA по данным $\{\text{H}^+\}$, $H$, $A$ требует знания коэффициентов активности $\gamma_\text{H}$ или $\gamma_\text{H}$, $\gamma_\text{HA}$ и $\gamma_\text{A}$ соответственно [см. уравнение (2-4)]. Часто предполагается, что для разбавленных растворов одинаковой ионной силы $\gamma_\text{H}=\gamma_{\pm(\text{HCl})}$, но это приближение неверно в более концентрированных растворах, и бывает еще труднее определить точные значения коэффициентов активности полиатомных ионов. Эту трудность иногда можно преодолеть с помощью смешанных констант равновесия, или констант Брёнстеда, определенных на стр. 21. Из уравнения (4-1) следует, что

$$\bar{n}_\text{H}=\frac{H-\{\text{H}^+\}\gamma_\text{H}^{-1}+\{\text{OH}^-\}\gamma_\text{OH}^{-1}}{A}, \qquad (7\text{-}44)$$

и в растворах, для которых $H\gg(h+[\text{OH}^-])$, небольшая ошибка вызвана введением приближенных значений коэффициентов активности или даже предположением, что они равны единице. Кроме того, если ионная сила контролируется, значения

констант Брёнстеда можно найти из функции $\bar{n}_H(\lg\{H^+\})$. Величину $\bar{n}$ в системе B, A, H можно вычислить при замене концентрационного члена $h$ в уравнении (4-4) активностью $\{H^+\}$ опять-таки при условии, что $H \gg (h + [OH^-])$. Эта величина может быть использована для вычисления концентрации $a$ свободного лиганда с помощью выражения

$$a = \frac{A - \bar{n}B}{\sum_0^J \beta_j^H h^j} = \frac{A - \bar{n}B}{\sum_0^J {}^B\beta_j^H \{H^+\}^j}, \qquad (7\text{-}45)$$

где ${}^B\beta_j^H = [H_jA]/\{H^+\}^j a$ является полной константой устойчивости по Брёнстеду. Так как значения ${}^B\beta_j^H$ верны только для данной солевой среды (стр. 43), то из измерений по ряду растворов с переменной ионной силой нельзя получить согласующиеся значения. Кроме того, константы Брёнстеда имеют ограниченную применимость по сравнению со стехиометрическими константами и пользоваться ими не рекомендуется.

Измерения активности водородных ионов pH-метром, который стандартизован с помощью водного буфера, конечно, ограничены водными растворами, так как любое изменение в составе растворителя вызывает большие изменения в потенциале жидкостного соединения [174]. Однако при $E_j$, постоянном в широкой области кислотности, pH раствора в смешанном или органическом растворителях можно было бы измерить, если бы располагали стандартными буферными растворами в той же самой среде [22].

Этот метод еще не использовался, и для изучения кислотно-основного равновесия в неводных растворах были разработаны более сложные методы.

Ван-Уитерт и Хаас [220] применили ячейку

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — GE | HCl в водно-диоксановых растворах (мольная доля диоксана $n_2$, ионная сила $\mu$ M) | KCl (насыщ.) | $Hg_2Cl_2$ (тв)-Hg (ж)+ | (7-46) |

в сочетании с прибором, калиброванным прямо в показаниях pH водных растворов. Предполагая, что соляная кислота полностью диссоциирована в смесях всех растворителей, они нашли, что показания **R** на pH-метре определяются выражением

$$\mathbf{R} = -\lg h - \lg U. \qquad (7\text{-}47)$$

Было найдено, что $U$ зависело от $n_2$ и $\mu$, но не зависело от $h$, указывая на то, что $E_j$ было постоянно во всей изученной

области кислотности. Уравнение (7-47) справедливо также и для этанола [219]. Следовательно, показание pH-метра в любом водно-диоксановом растворе можно перевести в показания концентрации водородных ионов с помощью уравнения (7-47), если поправочный член $U$ определен для соответствующих растворителя, солевой среды и температуры; функция $U=f(n_2, \mu)$ для водных растворов диоксана при 30° описана в работе [218] Ван-Уитертом и Фернелиусом. Если $h$ известно, то данные $h$ $(H, A)$ или $h(B, H, A)$ можно анализировать обычным способом (гл. 4, разд. 1 и гл. 5).

Аналогичный метод применили Ли, Уайт и Йоест [141а], которые использовали ряд глицинатных буферов вместо растворов сильной кислоты. Поскольку термодинамическая константа диссоциации глицина в соответствующей водно-диоксановой смеси была известна, то можно было вычислить активность водородных ионов для каждого буферного раствора и получить поправочный член $U'=\{H\}^{-1}\,10^{-\mathbf{R}}$.

Подобный метод был также использован Ирвингом и Россотти [112]. Они калибровали pH-метр по водному буферу и строили график зависимости показаний $\mathbf{R}$ от объема $v$ щелочи, пошедшей на титрование водно-диоксановых растворов, содержащих Н (сильная кислота; раствор *а*); Н, А (раствор *б*); Н, А, В (раствор *в*). Концентрации $h$ и [OH] постоянны для данного значения $\mathbf{R}$ при условии, что коэффициенты активности контролируются. Тогда из уравнения (4-1) следует, что

$$\bar{n}_H = \left(\frac{H_2 - H_1}{A_2}\right)_{\mathbf{R}}, \tag{7-48}$$

где $H_1$, $H_2$ и $A_2$ можно вычислить из аналитических составов растворов *а* и *б* в точках $v_1$ и $v_2$ соответственно на кривых титрования (см. рис. 41). Подобным образом из уравнения (4-4) следует

$$\bar{n} = \left[\frac{(H_2 - H_3)\,\bar{n}_H^{-1} - (A_2 - A_3)}{B_3}\right]_{\mathbf{R}} \tag{7-49}$$

при том же значении $\mathbf{R}$. Уравнения (7-48) и (7-49) довольно сложны, но они могут быть упрощены, если $v_1$, $v_2$ и $v_3$ малы по сравнению с общим объемом, первоначальная концентрация сильной кислоты одинакова в трех растворах и концентрация лиганда одинакова в растворах *б* и *в*. Из уравнений (4-5) и (7-47)

$$a = \frac{A - \bar{n}B}{\sum_0^J \beta_j^H h^j} = \frac{A - \bar{n}B}{\sum_0^J {}^p\beta_j^H 10^{-\mathbf{R}j}}. \tag{7-50}$$

«Практическая» константа устойчивости ${}^{P}\beta_j^{\rm H} = \beta_j^{\rm H} U^j$ протонных комплексов может быть вычислена из функции $\bar{n}_{\rm H}(\mathbf{R})$ теми же самыми методами, как и для расчета стехиометрических констант устойчивости из функции $\bar{n}_{\rm H}(\lg h)$; эти константы не

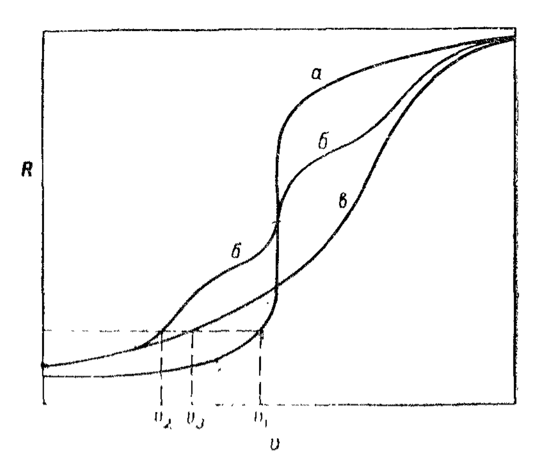



Рис. 41. Зависимость показаний **R** pH-метра от объема $v$ щелочи, добавляемой к раствору [112].

*а* — раствор содержит H (сильная кислота); *б* — раствор содержит H и лиганд A (например, оксихинолин); *в* — раствор содержит H, A и ион металла B.

имеют физического значения, но являются удобными вспомогательными членами, если требуются константы устойчивости только комплексов металлов. Однако вычисление $\beta_j^{\rm H}$ по данным $\bar{n}_{\rm H}\mathbf{R}$ требуют знания поправочного члена Ван-Уитерта и Хааса $U \quad H_i^{\;1}\,10^{\;\mathbf{R}}$ из кривой титрования *a*. Подобный метод был описан для титрования растворов H и H, B раствором нейтрального лиганда A [112].

*Дифференциальные методы* также использовались для расчета величин $\beta_j^{\rm H}$ из функции $v(\rm pH)$ в случае титрования слабой кислоты с концентрацией $A$ объемом $v$ сильного основания. Разработаны графические и численные методы для измерения буферной способности Ван-Слика [201]

$$\mathcal{P} = \frac{dv}{d\,\rm pH} = f\left(\beta_j^{\rm H}, A\right) \qquad (7\text{-}51)$$

в точке перегиба $i$ на кривой титрования [125] или в эквивалентной точке $e$ [91]. Эти методы были проверены Килпи [125].

Для моноосновной кислоты соответствующая буферная способность определяется выражениями

$$\mathscr{P}_i = 4{,}606A^{1/2}\left(\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1/2}\left[1-\left(A\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1/2}-\frac{1}{2}\left(A\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1}-\ldots\right]$$

и

$$\mathscr{P}_e = 4{,}606A^{1/2}\left(\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1/2}\left[1-\left(A\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1/2}+\frac{5}{8}\left(A\beta_1^{\mathrm{H}}\right)^{-1}-\ldots\right]$$

и так как $A$ известно, то величина $\beta_1^{\mathrm{H}}$ может быть получена последовательным приближением. Если коэффициенты активности и потенциал жидкостного соединения остаются постоянными на малой части кривой титрования, использованной в вычислениях, то уравнение (7-51) можно переписать в виде

$$\mathscr{P} = \frac{dv}{d\mathrm{R}}$$

и применять дифференциальный метод для кривых титрования $v(\mathbf{R})$, полученных в смешанных и неводных растворителях [92, 125]. Этот метод может быть также принят для случая титрования основания А сильной кислотой [91, 125] и для изучения полипротонного равновесия [101]. Однако для исследования комплексообразования металлов в системе В, А, Н такой метод еще не разработан.

*Анионные электроды.* Э. д. с. элемента

$$-\text{Электрод, обратимый к } X^{z-}/X^{z-}/\mathrm{RE}+ \qquad (7\text{-}52)$$

определяется по уравнению

$$E = E_0' + E_j + \frac{\mathscr{R}T}{zF}\ln a. \qquad (7\text{-}53)$$

Таким образом, член $C$ в уравнении (7-23) представляет собой $a^{-1}$, и если $(E_0' + E_j)$ известно, то концентрация $a$ свободных анионов может быть вычислена из измеренного потенциала. Функция $\bar{n}(a)$ для комплексов ионов металлов с $X^{z-}$ легко получается с помощью уравнений (7-53) и (3-4), и отсюда можно вычислить константы устойчивости. Этот метод не нашел широкого применения, так как известно всего лишь несколько электродов, обратимых к анионам (табл. 7-2). Однако хлоридные и бромидные комплексы цинка [198], кадмия [177], таллия(III) [26, 170] и железа(III) [18] были изучены с помощью элементов типа (7-52) с хлор-серебряными электродами. Тем не менее Зунден [210] сообщил, что иод-серебряные электроды дают ошибки в растворах индия(III).

*Окислительно-восстановительные электроды.* Потенциал элемента

$$-\mathrm{RE}/\mathrm{M}^{n+},\quad \mathrm{M}^{(n+z)+}/\mathrm{Pt}+ \qquad (7\text{-}54)$$

определяется уравнением

$$E = E_0' + E_j + \frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{b}{\mathfrak{b}}. \qquad (7\text{-}55)$$

Таким образом, член $C$ [уравнение (7-23)] представляет собой отношение концентраций, и металлический окислительно-восстановительный полуэлемент можно рассматривать как особый случай системы, содержащей два типа центральной группы (ср. гл. 4, разд. 3). Ион более низкого заряда будет представлен произвольно как вспомогательная группа с общей концентрацией $\mathfrak{B}$ и свободной концентрацией $\mathfrak{b}$. Тогда

$$E' - \frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{B}{\mathfrak{B}} = \frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{\mathfrak{a}_0}{\alpha_0} = \frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}}\mathfrak{b}_n a^n}{\sum\limits_0^{N}\beta_n a^n} = \mathfrak{X}, \qquad (7\text{-}56)$$

где $E'$ также определяется уравнением (7-31). Если $B/\mathfrak{B}$ и $E_j$ остаются постоянными в продолжение серии измерений, то отношение $\mathfrak{a}_0/\alpha_0$ можно получить из изменения потенциала

$$(\Delta E)_{B/\mathfrak{B}} = (E_A - E_{A=0})_{B/\mathfrak{B}} = \frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{\mathfrak{a}_0}{\alpha_0} = \mathfrak{X}, \qquad (7\text{-}57)$$

вызванного добавлением лиганда. Подобным же образом. э. д. с. концентрационного элемента

$$\mathrm{Pt}\left|\begin{array}{ll}\mathrm{M}^{n+} & (\mathfrak{B})\\ \mathrm{M}^{(n+z)+} & (B)\\ \mathrm{A} & (A)\end{array}\right|\begin{array}{ll}\mathrm{M}^{n+} & (\mathfrak{B})\\ \mathrm{M}^{(n+z)+} & (B)\end{array}\left|\mathrm{Pt}+\right. \qquad (7\text{-}58)$$

определяется как

$$(E)_{B/\mathfrak{B}} = -\frac{\mathfrak{R}T}{zF}\ln\frac{\mathfrak{a}_0}{\alpha_0}. \qquad (7\text{-}59)$$

Если отношение $\mathfrak{a}_0/\alpha_0$ можно определить как функцию концентрации свободного лиганда $a$, то константы устойчивости комплексов ионов одного металла можно вычислить с помощью уравнения (4-13) при условии, что константы устойчивости комплексов ионов металла с другой валентностью были ранее определены при тех самых условиях. Например, Хиетанен и Силлен [106] изучали влияние концентрации водородных ионов на потенциал окислительно-восстановительной пары

ртуть(I)/ртуть(II); поскольку константы гидролиза ртути(I) были известны [82], то константы гидролиза ртути(II) могли быть вычислены. Подобным образом были исследованы системы, которые содержали железо(II), железо(III) и аминополикарбоксилатные ионы [14, 190, 191].

Томкинсон и Уильямс [212] использовали графический метод для получения величин $(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n})$ из потенциала элементов

$$-\,\mathrm{GE/M}^{n+},\ \mathrm{M}^{(n+z)+},\ \mathrm{A},\ \mathrm{H/RE}+, \tag{7-60}$$

$$-\,\mathrm{RE/M}^{n+},\ \mathrm{M}^{(n+z)+},\ \mathrm{A},\ \mathrm{H/Pt}+. \tag{7-61}$$

Для элементов типа (7-54) и (7-61) из уравнений (3-11) и (7-56) следует

$$\frac{d\mathfrak{X}}{d\lg a} = \frac{\mathcal{R}T}{zF}(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n}). \tag{7-62}$$

Если

$$A \gg \bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{B} + \bar{n}B, \tag{7-63}$$

тогда

$$\left(\frac{\partial \lg a}{\partial \lg h}\right)_A = -\bar{n}_{\mathrm{H}}. \tag{7-64}$$

Таким образом, из уравнений (7-62) и (7-64)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \lg h}\right)_A = -\frac{\mathcal{R}T}{zF}(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n})\,\bar{n}_{\mathrm{H}} \tag{7-65}$$

и дифференцирование экспериментальной функции $\mathfrak{X}(\lg h)$ приводит к величинам $(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n})$ при условии, что константы устойчивости форм $\mathrm{H}_j\mathrm{A}$ и отсюда функция $\bar{n}_{\mathrm{H}}(h)$ известны. Если приближение (7-63) справедливо, то концентрация свободного лиганда может быть вычислена из уравнения (4-5). Тогда, если константы устойчивости комплексов $\mathfrak{B}\mathrm{A}_n$ определены, то величина $\bar{\mathfrak{n}}$ и, следовательно, величина $\bar{n}$ могут быть рассчитаны.

В случае, когда концентрацию свободного лиганда

$$a = A - \bar{n}B - \bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{B} \tag{4-15}$$

непосредственно измерить нельзя (например, лиганд — сопряженное основание сильной кислоты), то можно использовать приближение $a \sim A$, если образованные комплексы настолько слабы, что $A \gg \bar{n}B + \bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{B}$. В других случаях концентрацию свободного лиганда обычно получают экстраполяцией функции $A(\mathrm{B})_{\mathfrak{X}}$ или $A(\mathfrak{B})_{\mathfrak{X}}$ к значению $B = \mathfrak{B} = 0$, и при этом, возможно, исключается эффект полиядерного комплексообразования. Однако этот метод нельзя применять в присутствии посредника, который может вызвать заметные ошибки в $\mathfrak{X}$ при низких значениях

$B+\mathfrak{B}$. При изучении хлоридных, бромидных и тиоцианатных комплексов урана(IV) с помощью пары $U^{4+}$, $UO_2^{2+}$ Арланд и Ларссон [9] измерили $\mathfrak{X}$ в зависимости от $A$ и общей концентрации $B$ урана(IV) для растворов, в которых общая концентрация $\mathfrak{B}$ урана(VI) поддерживалась высокой и постоянной. Тогда

$$\lim_{B\to 0} A_{\mathfrak{X}} = a + \bar{\mathfrak{n}}\mathfrak{B} = a + \mathfrak{B}\frac{\sum_0^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\beta_{\mathfrak{n}} a^{\mathfrak{n}}}{\sum_0^{\mathfrak{n}} \beta_{\mathfrak{n}} a^{\mathfrak{n}}}, \tag{7-66}$$

и так как константы устойчивости $\beta_{\mathfrak{n}}$ комплексов уранила в подобной среде известны [5, 6], то уравнение (7-66) решается графически относительно $a$. Неизвестные константы устойчивости комплексов урана(IV) были вычислены после введения известных значений $\beta_{\mathfrak{n}}$ в экспериментальную функцию $\mathfrak{X}(a)$ [уравнение (7-56)].

На практике этот метод упрощается ввиду того, что комплексы металла в низковалентном состоянии обычно значительно менее устойчивы, чем комплексы металла более высокого валентного состояния. При условиях, в которых изучаются комплексы более высокого валентного состояния B, формы низковалентного состояния $\mathfrak{B}$ часто незакомплексованы, и $\sum_0^{\mathfrak{N}} \beta_{\mathfrak{n}} a^{\mathfrak{n}} = 1$. Тогда измерение $\mathfrak{X}$ приводит непосредственно к величине $\sum_0^N \beta_n a^n$, даже если концентрация свободного лиганда неизвестна. $\sum_0^N \beta_n a^n$ удобно выражать как функцию от $A$ и получать значения $\beta_n$ и $a$ последовательным приближением, как описано в разд. 2, А гл. 3. Это упрощение использовали Абегг и сотрудники при изучении комплексов таллия(III) [1, 150, 203] и позднее его применяли для изучения хлоридных [110] и гидроксокомплексов [30] таллия(III). Этим же способом часто изучались комплексы железа(III) как с органическими [3, 212], так и с неорганическими лигандами [48, 49, 98, 136, 156, 167, 172]; более того, полуэлемент

$$Fe^{2+}, Fe^{3+}, B, F^-/Pt$$

часто использовался для того, чтобы изучить образование фторидных комплексов третьего иона металла B, как это было в так называемом «ферри»-методе Броссета и Орринга [48, 49] (гл. 4, разд. 5). В разд. 1 гл. 7 приведены примеры применения

других окислительно-восстановительных пар для изучения систем, в которых в комплексообразовании принимает участие ион только более высокой валентности [38,39]. Подобный способ обработки, конечно, может быть использован для менее общих случаев, когда ион более низкого заряда образует более устойчивые комплексы, например, в системе, состоящей из железа(II), железа(III) и 1, 10-фенантролина [154]. Область концентрации свободного лиганда, в которой окислительно-востановительный электрод можно использовать для изучения комплексообразования, зависит от максимального числа лигандов, соединяющихся с каждой центральной группой и от относительной устойчивости двух рядов комплексов. Так как

$$\frac{d\mathfrak{X}}{d \lg a} = \frac{\mathfrak{R}T}{zF}(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n}), \tag{7-62}$$

то окислительно-восстановительная пара может быть использована при любой концентрации свободного лиганда, где изменение в $a$ вызовет заметное изменение в $\mathfrak{X}$, а именно, где $(\bar{\mathfrak{n}} - \bar{n})$ заметно отличается от нуля. Но это неприменимо при таких низких значениях $a$, когда $\bar{n} = \bar{\mathfrak{n}} = 0$, или для систем, в которых $N = \mathfrak{N}$, и при таких высоких значениях $a$, что оба ряда комплексов образуются полностью (рис. 42). Если $N \neq \mathfrak{N}$, функция $\mathfrak{X}(\lg a)$ является прямой линией с наклоном $(\mathfrak{N} - N)$ при высоких значениях $a$ (рис. 43). Теоретически также возможно, что две кривые образования $\bar{n}(\lg a)$ и $\bar{\mathfrak{n}}(\lg a)$ будут частично перекрываться на плато для некоторого интегрального значения $\bar{n}$ или $\bar{\mathfrak{n}}$ или пересекаться в точке; в таких случаях производная $d\mathfrak{X}/d \lg a$ будет также равна нулю при некоторой концентрации свободного лиганда.

Хотя величина $C$ для элемента, в котором положительным полюсом является окислительно-восстановительный электрод, обычно выражается как отношение концентраций свободных центральных групп, в более общем виде она может быть записана следующим образом:

$$C = \frac{[\mathfrak{B}A_c^{(n-c\nu)+}]}{[BA_c^{(n+z-c\nu)+}]}, \tag{7-67}$$

где $c$ имеет одинаковое значение для обоих рядов комплексов с лигандом $A^{\nu-}$. Таким образом,

$$E = E'_{0(c)} + E_j + \frac{\mathfrak{R}T}{zF} \ln \frac{[BA_c]}{[\mathfrak{B}A_c]} \tag{7-68}$$

и

$$E'_{0(c)} = E'_{0(0)} - \frac{\mathfrak{R}T}{zF} \ln \frac{\beta_c}{\beta_c}. \tag{7-69}$$

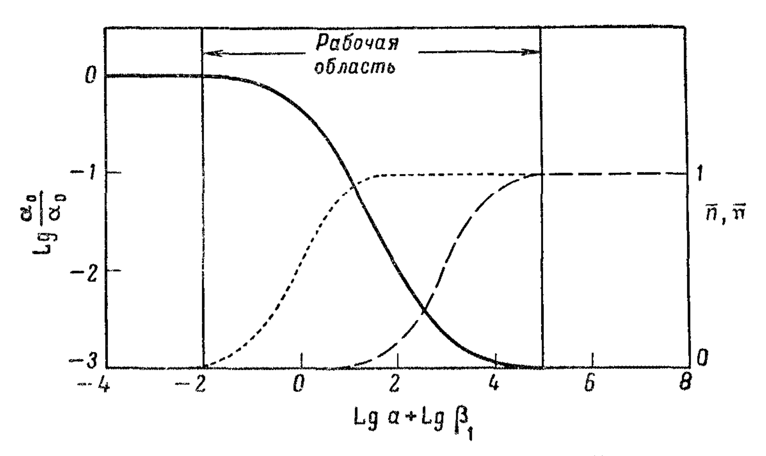



Рис. 42. Зависимость $\lg \alpha_0/\alpha_0$ (сплошная кривая), $\overline{\mathfrak{n}}$ (пунктирная кривая) и $\bar{n}$ (точечная кривая) от $\lg a$ для систем B, $\mathfrak{B}$, A, в которых $\mathfrak{N} = N = 1$ и $\beta_1 = 10^{-3}\beta_1$.

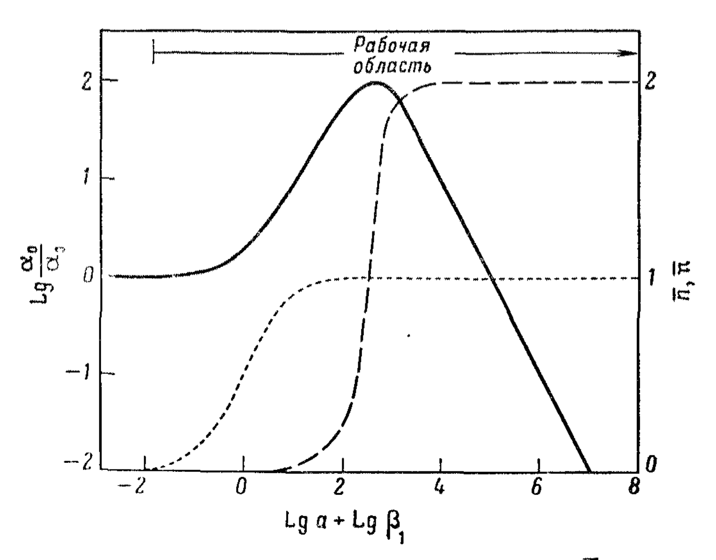



Рис. 43. Зависимость $\lg \alpha_0/\alpha_0$ (сплошная кривая), $\overline{\mathfrak{n}}$ (пунктирная кривая) и $n$ (точечная кривая) от $\lg a$ для системы B, $\mathfrak{B}$, A, в которой $\mathfrak{N} = 2$, $N = 1$, $\beta_1 = 10^{-3}\beta_1$ и $\beta_2 = 10^{-5}\beta_1$.

Если окислительно-восстановительный электрод является отрицательным полюсом, то знак последних членов в уравнениях (7-68) и (7-69) меняется на обратный. Определение значений $E'_{0(c)}$ для случаев, где $c \gg 1$ затруднено, если неизвестны константы устойчивости $\beta_c$ и $\boldsymbol{\beta}_c$ или нельзя приготовить растворы с $\alpha_c = \boldsymbol{\alpha}_c = 1$. Последнее условие может удовлетворяться в растворах с высокими концентрациями лиганда, в которых $c = N = \mathfrak{N}$. С другой стороны, концентрацию одного из комплексов, скажем $\mathfrak{B}A_c$, можно поддерживать постоянной присутствием избытка твердой фазы, и постоянный член

$$E'_{0(c)} - \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln [\mathfrak{B}A_c]$$

измеряется для раствора, в котором $\alpha_c = 1$ [145, 188, 197]. Константы устойчивости можно получить из измерений $\mathfrak{X}_c$

$$\mathfrak{X}_c = E - E'_{0(c)} - E_j - \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{B}{\mathfrak{B}} = \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{\alpha_c}{\boldsymbol{\alpha}_c}$$

в зависимости от $a$ методами, аналогичными описанным выше для функции $\mathfrak{X}(a)$.

## Б. Ячейки с двумя переменными концентрациями

Так как потенциалы элементов (7-15), (7-15а) и (7-17) являются функциями двух концентрационных переменных, то вычисление констант устойчивости из измерений $E(B, A)$ и $E(B, A, H)$ более сложно, чем для элементов только с одной переменной концентрацией. Например, Бейтс и Восбург [24] изучали систему иодида кадмия с помощью элемента типа (7-15), для которого величина $E_0$ была известна; величина

$$E - E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln BA^2 = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln (\gamma_{\text{набл}})^3$$

была рассчитана. Стехиометрический коэффициент активности $\gamma_{\text{набл}}$ (гл. 2, разд. 2, В) значительно отличается от коэффициента активности $\gamma_{\pm 2-1}$, который получался бы в отсутствие комплексообразования. Тогда предположили, что присутствует более одного комплекса $CdI_n$ и последовательным приближением были получены ионная сила, коэффициенты активности различных форм и константы устойчивости $\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$ и $\beta_4$. Расчеты такого типа несколько упрощаются, если поддерживать коэффициенты активности постоянными.

Фронеус [84] измерил э. д. с. элемента (7-17) в отсутствие ($E_{A=0}$) и в присутствии ($E_A$) лиганда А; общая концентрация

металла и ионная сила поддерживались постоянными. Тогда

$$(\Delta E)_B = (E_A - E_{A=0})_B = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \alpha_0 \frac{H^2}{h^2}.$$

Так

$$\lim_{B \to 0} \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_{\Delta E} = \bar{n} - 2 \qquad \text{и} \qquad \lim_{B \to 0} A = a,$$

откуда, в принципе, могут быть получены значения констант устойчивости. Аналогичный метод применим к измерениям $E(A, B)$, полученным с помощью элементов (7-15) или (7-15а) [84]. Однако трудность получения точных значений $(\partial A/\partial B)_{\Delta E}$ для систем слабых комплексов уменьшает преимущество применения элементов без жидкостного соединения, и этот метод не рекомендуется для точной работы.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Abegg R., Spencer J. F., Z. anorg. Chem., **46**, 406 (1905).
2. Aditya S., Prasad B., J. Indian Chem. Soc., **30**, 213 (1953).
3. Ågren A., Acta Chem. Scand., **8**, 266 (1954).
4. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **3**, 374 (1949).
5. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **3**, 1067 (1949).
6. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1271 (1951).
7. Ahrland S., Chatt J., Davies N. R., Williams A. A., J. Chem. Soc., **1958**, 264.
8. Ahrland S., Grenthe I., Acta Chem. Scand., **11**, 1111 (1957).
9. Ahrland S., Larsson R., Acta Chem. Scand., **8**, 137 (1954).
10. Ahrland S., Larsson R., Rosengren K., Acta Chem. Scand., **10**, 705 (1956).
11. Alin B., Evers L., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **6**, 759 (1952).
12. Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **40**, 1022 (1957).
13. Anderegg G., Helv. Chim. Acta., **42**, 344 (1959).
14. Anderegg G., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **38**, 1940 (1950).
15. Anderson D. M. W., Greenwood C. T., J. Chem. Soc., **1955**, 3016.
16. Anderson D. M. W., Greenwood C. T., Chem. and Ind., **1953**, 476.
17. Bacarella A. L., Grunwald E., Marshall H. P., Purlee E. L., J. Phys. Chem., **62**, 856 (1958).
18. Badoz-Lambling J., Bull. soc. chim. France, **1950**, 552.
19. Basu A. S., Science and Culture Calcutta, **21**, 447 (1956).
20. Bates R. G., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2983 (1938).
21. Bates R. G., J. Am. Chem. Soc., **61**, 308 (1939).
22. Bates R. G., Electrometric pH Determination, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
23. Bates R. G., Guggenheim E. A., Harned H. S., Ives D. J. G., Janz G. J., Monk C. B., Prue J. E., Robinson R. A., Stokes R. H., Wynne-Jones W. F. K., J. Chem. Phys., **25**, 361 (1956).
24. Bates R. G., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **60**, 137 (1938).
25. Bergsma F., Staverman A. J., Discussions Faraday Soc., № 21, 61 (1956).

26. Benoit R., Bull. soc. chim. France, 1949, 518.
27. Berecki-Biedermann C., Arkiv Kemi, **9**, 175 (1956).
28. Berne E., Leden I., Z. Naturforsch., **8a**, 719 (1953).
29. Bethge P. O., Jonevall-Westöö I., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **2**, 828 (1948)
30. Biedermann G., Arkiv Kemi, **5**, 441 (1953).
31. Biedermann G., Rec. trav. chim., **75**, 716 (1956).
32. Biedermann G., Acta Chem. Scand., **10**, 1340 (1956).
33. Biedermann G., Arkiv Kemi, **9**, 277 (1956).
34. Biedermann G., Hietanen S., частное сообщение.
35. Biedermann G., Sillén L. G., Arkiv Kemi., **5**, 425 (1953).
36. Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961.
37. Bjerrum J., Nielsen E. J., Acta Chem. Scand., **2**, 297 (1948).
38. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I: Organic Ligands, Chemical Society, London, 1957.
39. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part II: Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1958.
40. Bjerrum N., Bull. soc. chim. Belges, **57**, 432 (1948).
41. Bjerrum N., Kirschner A., Kgl. Danske Videnskab, Selskabs Skrifter Naturvidenskab. mat. Afdel., **5**, № 1 (1918).
42. Bjerrum N., Unmack A., Kgl. Danske Videnskab. Mat.-fys. Medd., **9**, 39 (1929).
43. Blaustein B. D., Gryder J. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 540 (1957).
44. Bodländer G., Storbeck O., Z. anorg. Chem., **31**, 1 (1902).
45. Bodländer G., Storbeck O., Z. anorg. Chem., **31**, 458 (1902).
46. Böttger W., Z. physik. Chem. (Leipzig), **24**, 253 (1897).
47. Britton H. T. S., Jarrett M. E. D., J. Chem. Soc., **1936**, 1489.
48. Brosset C., Elektrokemisk och röntgenkristallografisk undersökning av komplexa aluminiumfluorider, Esselte, Stockholm, 1942.
49. Brosset C., Orring J., Svensk Kem. Tidskr., **55**, 101 (1943).
50. Brown A. S., J. Am. Chem. Soc., **56**, 646 (1934).
51. Burns E. A., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3958 (1956).
52. Carini F. F., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2153 (1954).
53. Carr C. W., Arch. Biochem. Biophys., **40**, 286 (1952); **46**, 417 (1953).
54. Carr C. W., Arch. Biochem. Biophys., **43**, 147 (1953); **46**, 424 (1953); **62**, 476 (1956).
55. Carr C. W., Johnson W. F., Kolthoff I. M., J. Phys. & Colloid Chem., **51**, 636 (1947).
56. Carr C. W., Woods K. R., Arch. Biochem. Biophys., **55**, 1 (1955).
57. Chaussidon J., Compt. rend., **244**, 2798 (1957).
58. Clauss A., Hoffmann U., Weiss A., Z. Elektrochem., **61**, 1284 (1957).
59. Claussen B. H., French C. M., Trans. Faraday Soc., **51**, 708 (1955).
60. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 474 (1953).
61. Cotton F. A., Harris F. E., J. Phys. Chem., **59**, 1203 (1955).
62. Covington A. K., Prue J. E., J. Chem. Soc., **1955**, 3696.
63. Covington A. K., Prue J. E., J. Chem. Soc., **1955**, 3701.
64. Cowperthwaite I. A., La Mer V. K., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4333 (1931).
65. Cowperthwaite I. A., La Mer V. K., Barksdale J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 544 (1934).
66. Davies P. B., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **50**, 132 (1954).
67. De A. K., Ghosh N. N., Ray P., J. Indian Chem. Soc., **27**, 493 (1950).

68. Dirksę T P., J. Electrochem Soc., **101**, 328 (1954)
69. Dodgen H. W., Rollefson G K., J Am Chem Soc., **71**, 2600 (1949).
70 Dole M., The Glass Electrode, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
71. Drucker C., Z. physik Chem. (Leipzig), **96**, 381 (1920)
72. Ducret L P., Ann. chim Paris, **6**, 705 (1951)
73. Dyrssen D., Svensk Kem Tidskr., **64**, 213 (1952).
74 von Euler H., Ber., **36**, 3400 (1903).
75. von Euler H., Ber., **37**, 1704 (1904).
76. Evans J. I., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **48**, 934 (1952).
77. Evans W. P., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **51**, 1244 (1955).
78. Feakins D., French C. M., J. Chem. Soc., **1956**, 3168.
79. Ferrell E., Ridgion J. M., Riley H. L., J. Chem. Soc., **1934**, 1440.
80. Fisher R. B., Babcock R. F., Anal Chem., **30**, 1732 (1958).
81. Flengas S. N., Trans. Faraday Soc., **51**, 62 (1955).
82. Forsling W., Hietanen S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **6**, 901 (1952).
83. French C. M., Hussain C. F., J. Chem. Soc., **1955**, 2211.
84. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
85. Gregor H. P., Jacobson H., Shair R. C., Wetstone D. M., J. Phys. Chem., **61**, 141 (1957).
86. Gregor H. P., Schonhorn H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1507 (1957).
87. Gregor H. P., Sollner K., J. Phys. Chem., **58**, 409 (1954).
88. Greville G. D., MacLagen N. F., Trans. Faraday Soc., **27**, 210 (1931).
89. Grube G., Z Elektrochem., **35**, 703 (1929).
90. Grube G., Morita T., Z Elektrochem., **38**, 117 (1932).
91 Grunwald E., J. Am. Chem Soc., **73**, 4934 (1951).
92 Grunwald E., Berkowitz B J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4939 (1951).
93 Grzybowski A. K., J. Phys. Chem., **62**, 555 (1958).
94. Güntleberg E., Studier over Elektrolyt-Aktiviteter i vandige Opløsninger, G. E. C. Gads Forlag, Copenhagen, 1938.
95 Harned H. S., Allen D. S., J. Phys. Chem., **58**, 191 (1954).
96 Harned H. S., Fitzgerald M. E., J. Am Chem Soc., **58**, 2624 (1936)
97 Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952
98 Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **6**, 1 (1953).
99 Helfferich F., Discussions Faraday Soc., № 21, 83 (1956).
100 Henderson P., Z. phys. Chem (Leipzig), **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).
101 Hentola Y., Kemian Keskusliiton Julkaisaja, **13**, 2 (1946); Chem. Abs., **44**, 5193 (1950).
102 Hepler L. G., Hugus Z. Z., Latimer W. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5652 (1953)
103 Hershenson H. M., Smith M. E., Hume D. N., Am. Chem. Soc., **75**, 507 (1953)
104 Hietanen S., Acta Chem Scand., 8, 1626 (1954).
105 Hietanen S., Acta Chem Scand., **10**, 1531 (1956).
106 Hietanen S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **6**, 747 (1952).
107 Hietanen S., Sillén L. G., Arkiv Kemi., **10**, 103 (1956).
108 Hills G. J., Ives D. J. G., J. Chem. Soc., **1951**, 305, 311, 318.
109 Holmqvist A., Svensk Kem Tidskr., **48**, 106 (1936).
110. Hughes R. H., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1644 (1942).

111. Infeldt G., Sillén L. G., Svensk Kem. Tidskr., 58, 104 (1946).
112. Irving H. M., Rossotti H. S., J. Chem. Soc., **1954**, 2904.
113. Ingri N., Lagerström G., Frydman M., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **11**, 1034 (1957).
114. Ivett R. W., DeVries T., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2821 (1941).
115. Jahn-Held W., Jellinek K., Z. Elektrochem., **42**, 401 (1936).
116. Janz G. J., Taniguchi H., Chem. Revs., **53**, 397 (1953).
117. Jaques A., Trans. Faraday Soc., **5**, 225 (1909).
118. Jones G., Kaplan B. B., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1845 (1928).
119. Jones H. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **48**, 929 (1952).
120. Joseph N. R., J. Biol. Chem., **126**, 389 (1938).
121. Joseph N. R., J. Biol. Chem., **130**, 203 (1939).
122. Joseph N. R., J. Biol. Chem., **164**, 529 (1946).
123. Kakihana H., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 985 (1956).
124. Katz J. J., Seaborg G. T., The Chemistry of the Actinide Elements, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
125. Kilpi S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5296 (1952).
126. Kivalo P., Ekman A., Suomen Kemistilehti, **29B**, 139 (1956).
127. Koch F. K. V., J. Chem. Soc., **1930**, 1551.
128. Kratz L., Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Verlag von Dr. D. Steinkopff, Frankfurt-am-Main, 1950.
129. Kraus K. A., Holmberg R. W., J. Phys. Chem., **58**, 325 (1954).
130. Kunschert F., Z. anorg. Chem., **41**, 337 (1904).
131. Kunschert F., Z. anorg. Chem., **41**, 359 (1904).
132. Lamb A. B., Larson A. T., J. Am. Chem. Soc., **42**, 2024 (1920).
133. La Mer V. K., Parks W. G., J. Am. Chem. Soc., **53**, 2040 (1931).
134. Larsson E., in «The Svedberg», p. 311, Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1944.
135. Latimer W. M., Oxidation Potentials, 2d ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952.
136. Laurence G. S., Trans. Faraday Soc., **52**, 236 (1956).
137. Le Blanc M., Harnapp O., Z. phys. Chem. (Leipzig), **166A**, 321 (1933).
138. Leden I., Z. phys. Chem. (Leipzig), **188A**, 160 (1941).
139. Leden I., Potentiometrisk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1943.
140. Leden I., Acta Chem. Scand., **3**, 1318 (1949).
141. Leden I., Acta Chem. Scand., **6**, 971 (1952).
141a. Li N. C., White J. W., Yoest R. L., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5218 (1956).
142. Licht T. S., deBéthune A. J., J. Chem. Educ., **34**, 433 (1957).
143. Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5226 (1953).
144. Lietzke M. H., Stoughton R. W., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4520 (1956).
145. Lindgren B., Jonsson A., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **1**, 479 (1947).
146. Lohman F. H., Iowa State Coll. J. Sci., **30**, 405 (1956).
147. Lumb R. F., Martell A. E., J. Phys. Chem., **57**, 690 (1953).
148. Luther R., Z. physik. Chem. (Leipzig), **27**, 364 (1899).
149. Luther R., Z. Elektrochem., **13**, 289 (1907).
150. Maitland W., Abegg R., Z. anorg. Chem., **49**, 341 (1906).
151. Malmström B. G., Arch. Biochem. Biophys., **49**, 335 (1954).
152. Marcus Y., Acta Chem. Scand., **11**, 599 (1957).
153. Martin D. L., Rossotti F. J. C., Proc. Chem. Soc., **1959**, 60 и неопубликованные данные.

154. McKenzie H. A., Australian J. Chem., 8, 569 (1955).
155. Mitchell A. G., Wynne-Jones W. F. K., Trans. Faraday Soc., **51**, 1690 (1955).
156. Møller M., J. Phys. Chem., **41**, 1123 (1937).
157. Murray H. D., J. Chem. Soc., **127**, 882 (1925).
158. Nagasawa M., Kagawa I., Discussions Faraday Soc., № **21**, 52 (1956).
159. Nair V. S. K., Nancollas G. H., J. Chem. Soc., **1958**, 3706, 4144.
160. Nash G. R., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **54**, 1657 (1958).
161. Nernst W., Z. phys. Chem. (Leipzig), **4**, 129 (1889).
162. Neuss J. D., Rieman W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2238 (1934).
163. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **10**, 363 (1956).
164. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **12**, 337 (1958).
165. Noble M. V., Garrett A. B., J. Am. Chem. Soc., **66**, 231 (1944).
166. Noyes A. A., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1265 (1936).
167. Olerup H., Järnkloridernas komplexitet, Lindstedts Universitets-Bokhandel, Lund, 1944.
168. Olin Å., Acta Chem. Scand., **11**, 1445 (1957).
169. Peard W. J., Pflaum R. T., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1593 (1958).
170. Peschanski D., Valladas-Dubois S., Bull. soc. chim. France, **1956**, 1170
171. Poma G., Gazz. chim. ital., **40**, 193 (1910)
172. Popoff S., Kunz A. H., J. Am. Chem. Soc., **51**, 382 (1929).
173. Prideaux E. B. R., J. Chem. Soc., **99**, 1224 (1911).
174. Prue J. E., Lab. Practice, **1955**, 325.
175. Prytz M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **172**, 147 (1928).
176. Qvarfort I., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **3**, 505 (1949).
177. Quintin M., Pelletier S., J. chim. phys., **53**, 226 (1956).
178. Rabideau S. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3675 (1957).
179. Riley H. L., J. Chem. Soc., **1929**, 1307; **1930**, 1642.
180. Riley H. L., Gallafent V., J. Chem. Soc., **1932**, 514.
181. Riley H. L., Smith H. C., J. Chem. Soc., **1934**, 1448.
182. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **9** 1177 (1955).
183. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **10**, 957 (1956).
184. Rothbaum H. P., J. Electrochem. Soc., **104**, 682 (1957).
185. Rydberg J., Svensk Kem. Tidskr., **67**, 499 (1955).
186. Salm E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **57**, 471 (1907).
186a. Scatchard G., Coleman J. S., Shen A. L., J. Am. Chem. Soc., **79**, 12 (1957).
186б. Scatchard G., Wu Y. V., Shen A. L., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6104 (1959).
187. Scatchard G., Helfferich F., Discussions Faraday Soc., № **21**, 70 (1956)
188. Scheffer E. R., Hammaker E. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2575 (1950)
189. Schindewolf U., Bonhoeffer K. F., Z. Elektrochem., **57**, 216 (1953).
190. Schwarzenbach G., Heller J., Helv. Chim. Acta, **34**, 576 (1951).
191. Schwarzenbach G., Heller J., Helv. Chim. Acta, **34**, 1889 (1951)
192. Schwarzenbach G., Sandera J., Helv. Chim. Acta, **36**, 1089 (1953).
193. Sen D., Ghosh N. N., Rây P., J. Indian Chem. Soc., **27**, 619 (1950).
194. Sherrill M. S., Z. phys. Chem. (Leipzig), **43**, 705 (1903).

195. Sherrill M. S., King C. B., Spooner R. C., J. Am. Chem. Soc., **65**, 170 (1943).
196. Sidgwick N. V., The Chemical Elements and Their Compounds, p. 289, Oxford University Press, New York, 1950.
197. Sillen L. G., Acta Chem. Scand., **1**, 473 (1947).
198. Sillén L. G., Andersson B., Svensk Kem. Tidskr., **55**, 13 (1943).
199. Sillén L. G., Ekedahl E., Arkiv Kemi., Mineral. Geol., **22A**, № 16 (1946).
200. Sillén L. G., Liljeqvist B., Svensk Kem. Tidskr., **56**, 85 (1944).
201. van Slyke D. D., J., Biol. Chem., **52**, 525 (1922).
202. Sollner K., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2260 (1943).
203. Spencer J. F., Abegg R., Z. anorg. Chem., **44**, 379 (1905).
204. Spiegler K. S., in Nachod F. C. and Schubert J., Eds., Ion Exchange Technology, Academic Press, New York, 1956.
205. Spiegler K. S., Yoest R. L., Wyllie M. R. J., Discussions Faraday Soc., № 21, 174 (1956).
206. Stock J. T., Purdy W. C. Chem. Revs., **57**, 1159 (1957).
207. Stokes R. H., Stokes J. M., Trans. Faraday Soc., **41**, 688 (1945).
208. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 257 (1953).
209. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 20 (1954).
210. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 50 (1954).
211. Templeton D. H., Watt G. W., Garner C. S., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1608 (1943).
212. Tomkinson J. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1958**, 2010.
213. Tsutsui K., Nishigori K., Bull. Electrotech. Lab. Tokyo, **19**, 883 (1955); Chem. Abs., **50**, 11084 (1956).
214. Vanderzee C. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4806 (1952).
215. Vanderzee C. E., Dawson H. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5659 (1953).
216. Vanderzee C. E., Rhodes D. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3552 (1952).
217. Vanderzee C. E., Smith W. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 721 (1956).
218. Van Uitert L. G., Fernelius W. C., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5887 (1954).
219. Van Uitert L. G., Fernelius W. C., Douglas B. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3577 (1953).
220. Van Uitert L. G., Haas C. G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 451 (1953).
221. Wallin T., Biedermann G., Acta Chem. Scand., **14**, 594 (1960).

ГЛАВА 8

# ПОЛЯРОГРАФИЯ И АМПЕРОМЕТРИЯ

Полярографический и амперометрический анализы основаны на характеристических вольт-амперных кривых (полярограммах), которые получаются при электролизе разбавленных растворов ($10^{-6}$—$10^{-2}$ *М*), содержащих формы, способные при этом восстанавливаться или окисляться. В этом процессе используются два электрода, один из которых очень маленький, слабо поляризуемый, а другой — большой, неполяризуемый. Обычно это *ртутная ванна и капельный ртутный электрод*. Электролитическое разложение незначительно, поскольку ток порядка всего лишь нескольких микроампер протекает через раствор в течение очень короткого времени, исчисляемого в минутах.

Условные обозначения, используемые в потенциометрии (см. гл. 7), обычно также применяются в полярографии. Катодные токи, сопровождающие восстановление на капельном электроде, и анодные токи, сопровождающие окисление, условно обозначают положительным и отрицательным знаками соответственно. Средний диффузионный ток $i_d$, выраженный в микроамперах (*мка*), в течение времени жизни ртутной капли связан с молярной концентрацией $C$ восстанавливаемого или окисляемого вещества по уравнению Ильковича [32, 44, 46]

$$i_d = 6{,}3zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C = Im^{2/3}t^{1/6}C = dC, \qquad (8\text{-}1)$$

которое выполняется с точностью $\pm 2\%$. Здесь $z$ — количество электричества, выраженное в фарадеях и требуемое в электродной реакции на каждый моль вещества; $D$ — коэффициент диффузии восстанавливаемой или окисляемой форм ($см^2 \cdot сек^{-1}$); $m$ — скорость потока ртути из капельного электрода ($мг \cdot сек^{-1}$); $t$ — время капли ($сек$); $I$ — постоянная диффузионного тока. В дальнейшем коэффициент Ильковича $d$ будет использоваться как удобный символ для обозначения произведения $Im^{2/3}t^{1/6}$, но при этом всегда следует определять капиллярные характеристики (см. гл. 8, разд. 1, А). Когда ряд деполяризаторов, например комплексы ионов металлов $BA_n$, одновременно дает вклад в полный диффузионный ток, то уравнение (8-1) может

быть написано в форме

$$i_d = \sum_0^N d_n [BA_n] = \bar{d}_B B, \qquad (8\text{-}2)$$

где

$$\bar{d}_B = \frac{\sum_0^N d_n [BA_n]}{\sum_0^N [BA_n]} \qquad (8\text{-}3)$$

и $d_n$ являются коэффициентами Ильковича для комплексов $BA_n$. В последующих уравнениях коэффициенты Ильковича других форм будут отличаться соответствующими подстрочными знаками, например $d_j$ для форм $H_jA (j \geqslant 1)$.

Во избежание тока миграции и чтобы сделать применимым уравнение Ильковича (8-1), необходимо применять фоновый электролит по крайней мере в пятидесятикратном избытке. Следовательно, ионная среда служит двойной цели: для контроля коэффициентов активности и для переноса практически всего тока. Если электролитическая ячейка содержит только ионную среду и если приложенный потенциал падает от значения $+0{,}4$ *в* по отношению к насыщенному каломельному электроду, то будет проходить почти линейно увеличивающийся остаточный ток порядка $10^{-2}$—$10^{-1}$ *мка*. Положительный предел приложенного потенциала обусловлен реакцией

$$2Hg\ (ж) \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2e. \qquad (8\text{-}4)$$

Отрицательный предел обусловлен или разрядом фонового электролита, или быстрым увеличением скорости капли в результате уменьшения поверхностного натяжения между ртутью и раствором.

Тот же остаточный ток потечет, если ячейка содержит также подходящую низкую концентрацию иона металла, который быстро и обратимо восстанавливается до амальгамы металла при условии, что приложенное напряжение намного более положительно, чем потенциал разложения иона металла. При этих условиях как диффузионный, так и ток миграции равны нулю. Когда потенциал разложения превышен, то диффузионный ток накладывается на остаточный ток и вольт-амперная кривая ступенчато поднимается до тех пор, пока потенциал не достигнет величины, при которой потечет постоянный, предельный диффузионный ток $i_d$. Величина диффузионного тока определяется скоростью диффузии восстанавливаемого катиона из массы раствора к области практически нулевой концентрации на поверх-

ности ртутной капли, и капельный электрод находится в состоянии фактически полной концентрационной поляризации.

Если ячейка содержит ион металла B, который быстро и обратимо восстанавливается до более низкого валентного состояния 𝔅, то диффузионный ток является катодным и форма полярограммы такая же, как обсуждалась выше. Однако когда присутствует ион только в низковалентном состоянии, то его

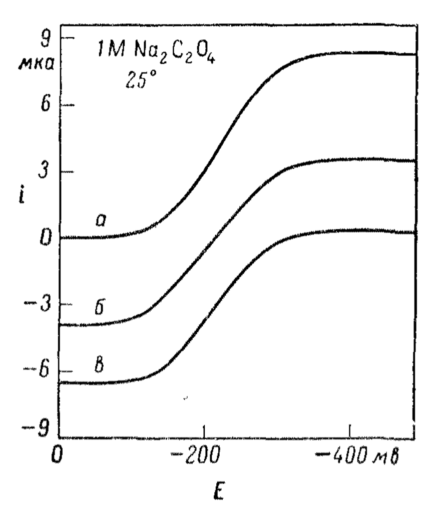



Рис. 44. Полярограммы (относительно насыщенного каломельного электрода) 1 *M* растворов оксалата натрия, содержащих 0,0002% метилового красного и ионы железа.

*а* — 2,0 *мМ* железа(III); *б* — по 1,0 *мМ* железа(II) и железа(III); *в* — 2,0 *мМ* железа(II).

окисление будет сопровождаться анодным током и полярограмма изменится, как показано на рис. 44. Когда ячейка содержит ионы металла обоих валентных состояний, могут протекать катодный и анодный токи соответственно приложенному потенциалу и смещение полярограммы вдоль оси тока зависит от относительной концентрации *B*/𝔅. Если восстановление иона металла более высокой валентности сопровождается дальнейшим восстановлением до амальгамы металла, тогда полная полярограмма будет состоять из двух волн.

Подобным образом *n* полярографических волн будут получаться при восстановлении *n* инертных комплексов. Последующие формы будут восстанавливаться ступенчато с возрастанием отрицательного потенциала, и формы $BA_n$ будут восстанавливаться независимо от $BA_{n-1}$ и $BA_{n+1}$ при условии, что система

достаточно инертна. Однако восстановление последующих комплексов не будет протекать независимо, если система лишь умеренно инертна [2]. В лабильных системах последующие комплексы диссоциируют настолько быстро, что несущественно, все ли или несколько форм восстанавливаются. При этом диффузия к ртутной капле определяет скорость реакции и получается единственная полярографическая волна. Положение сложной волны на оси потенциалов является в этом случае функцией относительных концентраций комплексов и, следовательно, концентрации свободного лиганда. Причем можно определить (хотя это не является необходимостью в процессе нахождения констант устойчивости), протекает ли электродный процесс с диссоциацией комплексов или без нее при электролизе с постоянной плотностью тока [9].

Количественное соотношение между потенциалом $E$ капельного электрода и силой тока (с поправкой на остаточный ток) для процесса

$$\mathrm{B} + ze \rightleftarrows \mathfrak{B}$$

получается комбинацией уравнений Нернста (7-2) и Ильковича (8-1)

$$E = E_{1/2} - \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{i - i_{da}}{i_{dc} - i}, \qquad (8\text{-}5)$$

где $i$ — ток в любой точке волны и $i_{dc}$ и $i_{da}$ — катодный и анодный диффузионные токи, которые равны нулю для чистых анодных и катодных волн соответственно. Отсюда обратимая волна симметрична относительно ее средней точки и характеризуется потенциалом $E_{1/2}$ полуволны.

В амперометрии измеряется диффузионный ток при соответствующем приложенном потенциале и уравнение (8-1) непосредственно применяется для определения концентрации какой-либо формы. С другой стороны, в полярографии ток измеряется как функция приложенного потенциала и определяется $E_{1/2}$ для полярографической полуволны. Пуш [57] определил константу диссоциации карбоновой кислоты амперометрическим методом в 1916 г. Однако химики много лет не признавали амперометрию, и этим методом было определено лишь несколько констант устойчивости. Полярография была разработана приблизительно в 1920 г. Гейровским, который вскоре оценил ее применимость для изучения ионного равновесия [18]. Тем не менее вплоть до 1950 г. не делалось никаких попыток строгого полярографического определения ступенчатых констант устойчивости [8, 60]. Метод можно применять непосредственно только к строго ограниченному ряду ионов металлов, но об-

ласть применения его можно значительно расширить, используя индикаторный ион в качестве вспомогательной центральной группы при конкурирующем комплексообразовании [60] (см. гл. 8, разд. 3, В). По-видимому, капельный ртутный электрод работает достаточно хорошо как в смешанных водно-органических растворителях, так и в водных растворах [37а, 39, 73].

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### А. Приборы

Подробности обычной методики эксперимента приведены в ряде работ по полярографии [32, 44, 46]. Однако при использовании полярографии для определения констант устойчивости необходима значительно большая экспериментальная точность, чем это требуется в обычном аналитическом применении. Для этого следует обратиться к замечательной статье Тэйлора и Смита [70]. При измерении потенциалов желательна точность по крайней мере $\pm 0{,}2$ *мв*. По этой причине многие промышленные приборы не пригодны, и обычно измененные неавтоматические приборы предпочитают самозаписывающим полярографам. Довольно точный самозаписывающий прибор описан в работе [62], но обычно работают на полярографах неавтоматических. Потенциалы могут быть измерены с высокой точностью при использовании потенциометров сопротивлений [41, 70]. Гильберт и Хьюм [14] описали удобное устройство, которое позволяет растянуть шкалу напряжений промышленного прибора, например, от 2,0 до 0,2 *в*. Шкалу напряжений следует всегда калибровать по точному потенциометру.

Капельный ртутный электрод состоит в основном из барометрической трубки длиной примерно 10 *см* с внутренним диаметром 0,05 *мм*, которая связана с резервуаром, наполненным ртутью. Капельный электрод имеет оптимальное время жизни капли $t = 4{,}5 \pm 1{,}5$ *сек* и скорость потока ртути $m = 2 \pm 1$ *мг·сек*$^{-1}$ при давлении около 500 *мм рт. ст.* Капиллярную постоянную $m^{2/3}t^{1/6}$ при данном потенциале следует всегда сообщать для облегчения сравнения данных, так как при восстановлении до амальгамы в потенциале полуволны происходят значительные изменения, связанные с изменением электродных характеристик.

В подходящих условиях возможно использование полярографической ячейки без жидкостного соединения [40]. Однако обычно необходимо применять ячейку с жидкостным соединением и с внешним электродом сравнения. Перхлорат-ионы не

восстанавливаются на капельном ртутном электроде, поэтому раствор перхлората натрия является удобной ионной средой в полярографии, как и в других экспериментальных методах. Полярографисты предпочитают насыщенные каломельные электроды сравнения, но в ионной среде перхлората натрия они возможны лишь при введении добавочных жидкостных соединений [54]. Очевидно, лучше заменять хлорид натрия хлоридом калия в стандартном каломельном элементе сравнения [17] или использовать хингидронный [16, 17] или серебряный электрод сравнения [20]. Электрод сравнения не должен быть высокоомным, который иногда используется в сочетании с промышленными pH-метрами. Поэтому удобным элементом с жидкостным соединением будет ячейка типа

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{matrix}0{,}01M\ \mathrm{AgClO_4}\\ 0{,}99M\ \mathrm{NaClO_4}\end{matrix}\right|1M\ \mathrm{NaClO_4}\left|\begin{matrix}[\mathrm{M}^{z+}]=B\,(\sim 10^{-3}M)\\ [\mathrm{H}^+]\ =hM\\ [\mathrm{Na}^+]=1-zB-hM\\ [\mathrm{ClO_4^-}]+\nu[A^{\nu-}]=1M\end{matrix}\right|\ \text{Капельный ртутный электрод.}$$

Стандартную полярографическую ячейку, например ячейку Лингейна — Лайтинена [42], можно использовать, заполняя отделение полуэлемента сравнения мостиковым раствором и гибко соединяя с полуэлементом сравнения [23, 25]. При наличии агар-агарового мостика не рекомендуется пользоваться дисковым уплотнением из пористого стекла, которое обычно вплавляется в боковой отвод. Разбавления испытуемого раствора вследствие диффузии можно избежать, делая уровень раствора в отделении Н-ячейки для испытуемого раствора несколько выше, чем в другом отделении [25], или применяя Н-ячейку с наклонным поперечным отводом. Однако было бы более удобно опускать стеклянное соединение J-образной формы (см. рис. 38) прямо в отделение с испытуемым раствором полярографической ячейки. Этим способом образуется элемент с подходящим низким сопротивлением с воспроизводимыми потенциалами жидкостных соединений и можно избежать применения агар-агаровых пробок, мостиков и стеклянных пористых дисков. Бернс и Хьюм [4] описали полярографическую ячейку, в которой жидкостное соединение выполнено через полупроницаемую мембрану.

Ступенчатое восстановление кислорода в перекись водорода и гидроксильные ионы происходит между —0,1 и —1,0 *в* по отношению к насыщенному каломельному электроду. Поэтому следует удалять воздух из всех растворов пропусканием очищенного водорода или азота, который приводится к давлению пара фонового электролита. Методы очистки этих газов приведены

в разд. 3 гл. 3. Во время снятия полярограммы пропускание газа нужно остановить, но инертная атмосфера должна поддерживаться постоянно.

Плато предельного диффузионного тока полярографической волны часто искажается наложенным максимумом, который может быть обусловлен неравномерным подводом деполяризатора к капельному электроду. Эти максимумы можно подавить добавлением следов поверхностно-активного вещества. При изучении комплексов металлов чистая желатина, тритон Х-100, цетилтриметиламмонийбромид, метиловая целлюлоза, метиловый красный и фуксин применяются как подавители максимума. Часто пригодны концентрации 0,005—0,01%, но каждый раз необходимо доказывать отсутствие конкурирующего комплексообразования. Тритон Х-100, по-видимому, — наилучший из этих реагентов *, он образует устойчивые растворы. Однако применение подавителей максимума ни в коем случае не является обязательным [4] и желательно избегать применения любого из них, если это возможно [5, 45, 50, 63].

Как и для других потенциометрических методов, необходим температурный контроль. Независимо от возможного изменения констант устойчивости, $dE_{1/2}/dT$ — величина порядка $\pm 1$ *мв*, а $di_d/dT$ — между 1 и 2% и, следовательно, желателен температурный контроль с точностью $\pm 0,1°$.

## Б. Измерения

Потенциал капельного ртутного электрода, протекающий ток и предельный диффузионный ток периодически меняются с ростом каждой капли ртути, и в уравнении (8-5) обычно подразумеваются средние значения $E$, $i$, $i_{dc}$, $i_{da}$. При использовании гальванометра, имеющего больший период успокоения по сравнению со временем жизни капли, среднее показание дает близкое приближение к среднему току. Необходимость такого усреднения отпадает, если применить самозаписывающие полярографы. В этом случае удобнее и точнее измерить, например, максимум отклонения самописца, соответствующий кажущемуся максимальному току [22]. Измерения, сделанные на этом приборе, будут совпадающими при постоянной методике. В измеренную величину тока следует ввести поправку на остаточный ток, чтобы получить необходимые величины в уравнении (8-5). Остаточный ток лучше всего определяется при снятии полярограммы фонового электролита, но его часто оценивают и

* $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot (OC_2H_4)_9OH$ и гомологи.

линейной экстраполяцией полярограммы вне области потенциала разложения.

Потенциал $E$ равен приложенному напряжению за вычетом потенциала капли в цепи ячейки. Значение $iR$ капли для недемпфированного полярографа вычисляется с помощью максимального тока и минимального сопротивления $R_{\min}$ ячейки в момент падения капли; среднее сопротивление (1,33 $R_{\min}$) применяется для демпфированных полярографов [26, 70]. Чтобы ограничить влияние этой поправки, сопротивление ячейки должно быть намного меньше $10^3$ *ом* и его удобно измерять с помощью моста сопротивлений на 1000 *гц*. По-видимому, оно меняется незначительно с изменением концентрации лиганда. Необходима поправка также на входное сопротивление, стоящее последовательно с полярографической цепью.

Значение $E_{1/2}$ можно найти из графика зависимости величин $E$ от $\lg(i - i_{da})/(i_{dc} - i)$ с учетом поправок [ср. уравнение (8-5)]. Усовершенствованный дифференциальный метод Мейтса [43], в котором линейные интерполяции производятся в непосредственной близости потенциала полуволны, по-видимому, не имеет преимуществ. Франк и Хьюм [11] определили, что простой метод расчета потенциала ртутного электрода, когда $i = i_d/2$, дает почти такие же результаты. Хотя значение $E_{1/2}$ с точностью $\pm 0,1$ *мв* может быть получено в каждом опыте, серьезным ограничением полярографического метода является то, что воспроизводимость при определении констант устойчивости от опыта к опыту всего лишь порядка 0,5—1,0 *мв*. Тэйлор и Смит [70] нашли, что источник ошибок лежит главным образом в поправке $iR$ капли в растворе и в ограниченной воспроизводимости измерений тока и напряжения. Когда приняты соответствующие меры предосторожности, можно достигнуть воспроизводимости $\pm 0,2$ *мв*.

Следует установить, что полярографические волны обратимы, а именно, что удовлетворяется уравнение Ильковича (8-1) как в присутствии лиганда, так и без него. В качестве критерия наиболее широко используется тот факт, что графическая линейная зависимость $-E$ от $\lg(i - i_{da})/(i_{dc} - i)$ должна иметь теоретический наклон $\mathscr{R}T/zF$. Рингбом и Эрикссон [60] подчеркнули, что этот критерий неприменим к системам сильных комплексов при низких концентрациях свободного лиганда, так как разностью между концентрацией свободного лиганда в массе раствора и концентрацией его на поверхности ртутных капелек нельзя пренебречь. Потенциал капельного электрода соответствует более высокой концентрации свободного лиганда, так как доля восстановленного металла растет, и полярограмма удлиняется [50]. Совпадение $E_{1/2}$ для анодной и

катодной волн дает другой полезный критерий, который легко установить для систем ионов металла в двух разновалентных состояниях. Но в случае одного иона металла, который восстанавливается до амальгамы металла, необходимо также определять $E_{1/2}$ для анодной волны амальгамы [68, 78] в той же ионной среде и при той же температуре, но при полном удалении кислорода [12]. Температурный коэффициент $dE_{1/2}/dT$ примерно равен —0,7 *мв·град*$^{-1}$ для обратимого восстановления свободных ионов металла до амальгамы. В гомогенных реакциях величина примерно такая же, хотя знак может меняться. Однако $dE_{1/2}/dT$ для необратимых волн почти всегда положительно и имеет величину порядка нескольких милливольт на градус. Независимость $E_{1/2}$ от $B$ используется как критерий обратимости [32], который, однако, справедлив только в отсутствие полиядерных комплексов. Типичные осциллографические рисунки, которые получены на приборах Гейровского — Форейта [19], отличаются для обратимых и необратимых реакций [6, 73].

## 2. ИНЕРТНЫЕ СИСТЕМЫ

### А. Системы

Соотношение между инертностью системы комплексов и необратимостью электродного процесса еще полностью не ясно [75]. В обратимых системах, настолько инертных, что комплексы $BA_n$ восстанавливаются независимо и ступенчато, диффузионные токи $i_n$ будут пропорциональны концентрациям соответствующих форм. Обычно полный диффузионный ток определяется выражением

$$i_B = \sum_0^N i_n \tag{8-6}$$

и пропорционален общей концентрации ионов металла [1, 24]. Более того, если предполагается, что все коэффициенты Ильковича равны, то

$$a = A - \frac{B \sum_0^N n i_n}{i_B}. \tag{8-7}$$

Отсюда

$$\frac{i_B}{i_0} = \sum_0^N \beta_n \left( A - \frac{B \sum_0^N n i_n}{i_B} \right)^n. \tag{8-8}$$

Для случая, когда существует только один комплекс $BA_N$, это уравнение может быть упрощено:

$$\beta_N = \frac{i_N}{i_0 (A - BN i_N / i_B)^N}. \qquad (8\text{-}9)$$

В системе, умеренно инертной, однако, кажущаяся величина $i_0$ будет включать кинетический ток, который возникает из-за частичной диссоциации BA. Кинетические эффекты (например, в системе цианида кадмия [33]) можно объяснить, если известны независимые значения констант устойчивости. Корита и Кёсслеру [36] удалось исключить кинетические токи некоторых нитрилотриацетатных комплексов с помощью модифицированного проточного ртутного электрода, и к полученным данным можно было применить уравнение (8-9). Корита [34, 35] также определил константы устойчивости из потенциалов полуволны для волн кинетического тока, но точность измерений была только $\pm 2$ *мв*.

### Б. Метод конкурирующего комплексообразования

В инертной системе, в которой может быть получена обратимая волна диффузионного тока для свободного иона металла в присутствии лиганда и без него, можно использовать метод конкурирующих реакций, даже в случае необратимого восстановления комплекса. Чтобы определить константу устойчивости BA, необходим комплекс $\mathfrak{B}A$ с известной и примерно равной устойчивостью. Также необходимо, чтобы полярографическая волна свободной формы $\mathfrak{B}$ была обратима и соответствовала более положительному потенциалу, чем у формы B, а также была бы незаметна в присутствии $\mathfrak{B}A$ (см. рис. 45). В растворе, содержащем примерно эквимолярные концентрации ($\sim 10^{-3}$ *M*) форм B и $\mathfrak{B}A$, равновесие может быть представлено в виде

$$B + \mathfrak{B}A \rightleftarrows BA + \mathfrak{B} \qquad (8\text{-}10)$$

с константой равновесия

$$K = \frac{\beta_1}{\beta_1} = \frac{\mathfrak{b}^2}{(\mathfrak{B} - \mathfrak{b})(B - \mathfrak{b})} = \frac{\mathfrak{B}\mathfrak{i}_{\mathfrak{b}}^2}{(\mathfrak{i}_{\mathfrak{B}} - \mathfrak{i}_{\mathfrak{b}})(B\mathfrak{i}_{\mathfrak{B}} - \mathfrak{B}\mathfrak{i}_{\mathfrak{b}})}, \qquad (8\text{-}11)$$

где $\mathfrak{i}_{\mathfrak{B}}$ — диффузионный ток для общей концентрации формы $\mathfrak{B}$ в отсутствие лиганда; $\mathfrak{i}_{\mathfrak{b}}$ — диффузионный ток, обусловленный некоторым количеством формы $\mathfrak{B}$, вытесняемой из $\mathfrak{B}A$ по реакции (8-10). Эти токи можно измерить с точностью $\pm 2\%$. Конеч-

но, этот метод может быть применен для амперометрического титрования. Ионы европия(III), марганца(II), железа(III), меди(II), цинка, кадмия, ртути(II) и свинца использовались

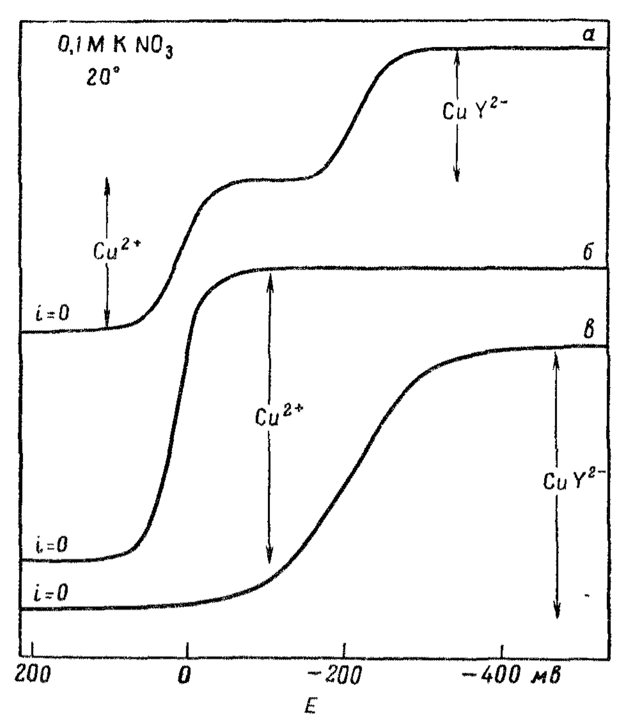



Рис. 45. Полярограммы (относительно насыщенного каломельного электрода) [66].

*а* — 1 *мМ* $CuSO_4$ и 1 *мМ* $Na_2VOY$ (Y = этилендиаминтетраацетат, остаток ЭДТА); *б* — 1 *мМ* $CuSO_4$; *в* — 1 *мМ* $Na_2CuY$.

как вспомогательные центральные группы при определении констант устойчивости аминополикарбоксилатных комплексов с многими ионами металлов, включая лантаниды [21, 24, 64—67, 77].

## 3. ЛАБИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Потенциал полуволны $E_{1/2}$ лабильной системы комплексов, в которой диффузия ионов металлов к капельному ртутному электроду определяет скорость процесса, может быть определен как функция общей концентрации лиганда А при условии,

что полярографическая волна лиганда не перекрывает волну комплексов. Сдвиг при постоянной общей концентрации $B$ иона металла

$$\Delta E_{1/2} = [(E_{1/2})_A - (E_{1/2})_{A=0}]_B \qquad (8\text{-}12)$$

обычно происходит в область более отрицательного потенциала. Если невозможно непосредственно определить $(E_{1/2})_{A=0}$, эта величина может быть получена экстраполяцией [37а]. Функция $\Delta E_{1/2}(A)$ может быть использована для определения состава образованных комплексов и для вычисления констант устойчивости.

Так как значения $E_{1/2}$, полученные, как описано в разд. 1 гл. 8, обычно включают жидкостной потенциал $E_j$, то значения $\Delta E_{1/2}$ включают потенциал $\Delta E_j$, который представляет изменение потенциала жидкостного соединения при изменении общей концентрации лиганда. Член $\Delta E_j$ равен нулю при условии, что лиганд не является главным компонентом ионной среды и что жидкостные соединения образуются воспроизводимо. Однако $\Delta E_j$ заметно $>0$ в системах слабых комплексов при высоких концентрациях свободного лиганда. Порядок величины $\Delta E_j$ ($\sim 1{,}8$ *мв*) между 1 *М* растворами перхлората и хлорида натрия можно определить с помощью уравнения Гендерсона [27]. Следовательно, $\Delta E_j$ можно пренебречь до тех пор, пока воспроизводимость измерений $E_{1/2}$ ниже $\pm 1$ *мв*. Когда точность при определении $\Delta E_{1/2}$ повышается, необходимо попытаться определить функцию $\Delta E_j(a)$ с помощью катиона, который имеет тот же заряд, что и исследуемый катион, но не образует заметных комплексов с лигандом. Дальнейшее обсуждение потенциалов жидкостного соединения см. в разд. 2, Б гл. 7.

Дефорд и Андерсон [7] систематически изучали зависимость $E_{1/2}$ (включая $E_j$) для ионов кадмия от природы и концентрации различных нитратов. Аналогичные исследования проведены другими исследователями [17, 29, 32, 38, 74]. При очень низких значениях ионной силы $E_{1/2}$ не зависит от природы фонового электролита, но это не так при более высоких значениях ионной силы (см. рис. 46 и рис. 1). Разность

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{\mu=1} - (F_{1/2})_{\mu=0}$$

приблизительно равна —15 *мв* для двухвалентного катиона; таким образом, возникает общая трудность вследствие различий изменений в коэффициентах активности от изменений в степени комплексообразования, если не используется одинаковая ионная среда. Значительная замена ионов натрия на водород в перхлоратной среде, по-видимому, не влияет на величины

$E_{1/2}$ [17]. Метод определения констант устойчивости комбинацией величин $\Delta E_{1/2}$ и $A$, полученных в различных фоновых электролитах, описан Панoффом и сотрудниками [55, 56]; хотя

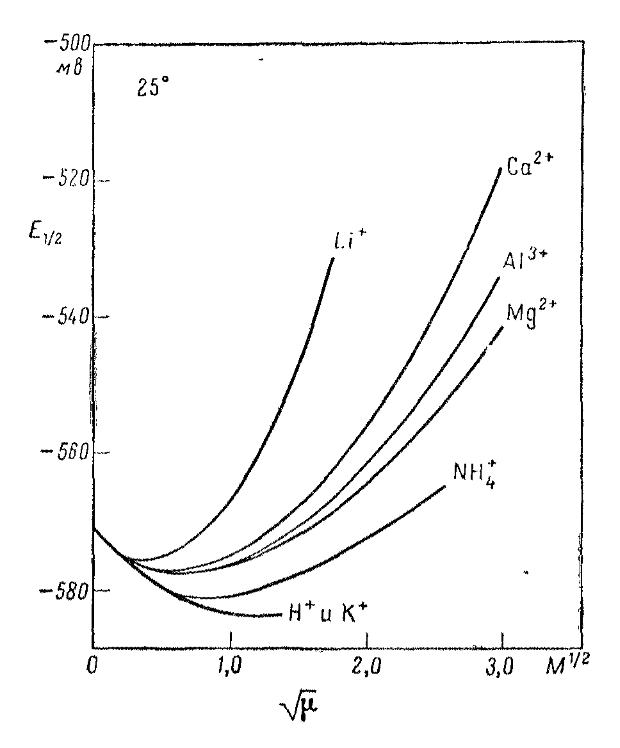



Рис. 46. Потенциалы полуволн кадмия (II) в нитратной среде (относительно насыщенного каломельного электрода) как функция квадратного корня из значения общей ионной силы [7].

метод Папоффа предпочитается итальянской школой [61], недостатки методов получения отношений активностей, приведенные в гл. 2, относятся также к этому методу. Кроме того, поскольку метод полярографии уже предусматривает использование ионной среды, то нет необходимости уделять этому дополнительное внимание [27].

Если необходимо получить отношения активностей, то лучше вначале определять концентрационные отношения в различных средах, а затем обработать эти данные, как описано в разд. 2, В гл. 2.

### А. Восстановление комплексов до амальгам

Если катодная реакция протекает следующим образом:

$$B^{z+} + Hg\ (ж) + ze \rightleftarrows B\text{-}Hg,$$

то уравнение Нернста (7-2) может быть записано в виде

$$E = E_0 - \frac{\mathcal{R}T}{zF} \ln \frac{[B\text{-}Hg]}{b} = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \left( \ln \alpha_0 + \ln \frac{B}{[B\text{-}Hg]} \right), \quad (8\text{-}13)$$

где концентрационные члены относятся к концентрациям на поверхности электрода и не обязательно равны концентрациям в массе раствора. Если предполагается, что градиент концентрации ионов металла через диффузионный слой толщиной 0,05 *мм* вокруг ртутной капельки линеен, то из уравнений (8-13) и (8-2) получаем

$$E = E_0 + \frac{\mathcal{R}T}{zF} \left( \ln \alpha_0 + \ln \frac{d_{B\text{-}Hg}}{\overline{d}_B} + \ln \frac{i_d - i}{i} \right). \quad (8\text{-}14)$$

Когда $E = (E_{1/2})_A$, третий член в скобках в уравнении (8-14) равен нулю, а когда $E = (E_{1/2})_{A=0}$, первый и третий члены равны нулю. В постоянной ионной среде

$$\Delta E_{1/2} = [(E_{1/2})_A - (E_{1/2})_{A=0}]_B = \frac{\mathcal{R}T}{zF} \left[ \ln \alpha_0 + \ln \frac{(i_d)_{A=0}}{(i_d)_A} \right]_B . \quad (8\text{-}15)$$

Последний член в уравении (8-15) часто опускается [32, 60]; но, так как значения $(i_d)_{A=0}$ и $(i_d)_A$ необходимы для расчета $(E_{1/2})_{A=0}$ и $(E_{1/2})_A$, пренебрежение этим членом не оправданно, если предварительно это не обосновывается [25]. Как показали Хьюм [4, 11, 22, 38] и Кивало [26, 29, 31] с их сотрудниками, отношение $[(i_d)_{A=0}/(i_d)_A]_B$ заметно отличается от единицы во многих системах слабых комплексов металлов. Уравнение Кольтгоффа — Лингейна [32] является приближенной формой уравнения (8-15) для частного случая, в котором существует только один комплекс.

Этим способом получается функция $\alpha_0(A)$ для разнообразных систем последовательных комплексов меди(II) [13, 16], цинка [11, 16, 48—50, 58, 71], кадмия [10, 16, 22, 29, 37, 71], свинца(II) [4, 16, 17, 25, 26, 28, 37, 38, 53], олова[II] [59] и таллия(I) [16, 38, 53] с неорганическими и органическими лигандами. Однако нельзя предполагать, что эти катионы обратимо восстанавливаются в присутствии всех лигандов. Так, свинец(II) восстанавливается необратимо в иодидных растворах [30], хотя его восстановление обратимо в хлоридных [25] и бромидных [26] растворах. Данные для систем никеля(II) с пиридином [72] и

хлорида родия(III) [6] также объясняются уравнением (8-15), но относительно обратимости этих систем могут возникать некоторые сомнения. Упрощенное по Кольтгоффу — Лингейну уравнение (8-15) было применено для многих систем, в которых существует только один комплекс [3].

Точность полярографических измерений заметно ниже точности аналогичных измерений с амальгамными электродами, но экспериментальная техника требует меньшей квалификации. Хотя применимы все методы получения констант устойчивости из функции $\alpha_0(A)$, описанные в гл. 5, наиболее часто используется метод последовательных экстраполяций Ледена, описанный Дефордом и Хьюмом [8]. Эти авторы предположили справедливость приближения $a \sim A$, но концентрация свободного лиганда может быть найдена последовательным приближением [60] (гл. 3, разд. 2, А). Следует подчеркнуть, что величина $\alpha_0$ в уравнении (8-15) [ср. уравнение (3-3)] определяется концентрацией на поверхности электрода. Так, при потенциале полуволны $B$ равно половине общей концентрации ионов металла в массе раствора и нет необходимости, чтобы $a$ было равно концентрации свободного лиганда в массе раствора. Несомненно, метод подгонки кривых является лучшим методом получения констант устойчивости из несколько неточных полярографических данных [см. уравнения (5-7), (5-21), (5-25), (5-41) и гл. 5, разд. 4].

### Б. Комплексы ионов ртути

Восстановление ионов ртути(I) или ртути(II) вызывает определенный катодный диффузионный ток $i_{dc}$, который пропорционален общей концентрации $B_i$ ионов металла в массе раствора. В добавление к этому конечная волна для окисления капельного ртутного электрода [уравнение (8-4)] в отсутствие лигандов может смещаться в область более отрицательных потенциалов при образовании комплексов ионов ртути(I) или ртути(II), или обоих. Определенная четкая анодная волна может получаться в присутствии небольших количеств деполяризующего лиганда, и анодный диффузионный ток $i_{da}$ будет пропорционален концентрации в массе раствора того лиганда, который не связан с ионами металла. Эта последняя величина выражается как

$$(A - \bar{n}B)_l = a_l \sum_{0}^{J} \beta_j^{\mathrm{H}} h_l^j. \qquad (8\text{-}16)$$

и идентична первоначальной концентрации $a_i$ свободного лиганда для сопряженных оснований сильных кислот. Далее

представлены соотношения Ильковича для системы комплексов ртути(II):

$$i_{dc} - i = \bar{d}_B B, \tag{8-17}$$

$$i - i_{da} = \bar{d}_A a \sum_0^J \beta_j^H h^j, \tag{8-18}$$

где

$$\bar{d}_A = \frac{\sum\limits_0^J d_j [H_jA]}{\sum\limits_0^J [H_jA]}. \tag{8-19}$$

Из уравнений (7-2), (8-17) и (8-18) получаем уравнение для смешанной анодно-катодной волны

$$E = E_0^{II} - \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left[\ln \sum_0^N \beta_n \left(\frac{i - i_{da}}{\bar{d}_A \sum\limits_0^J \beta_j^H h^j}\right)^n + \ln \frac{\bar{d}_B}{i_{dc} - i}\right], \tag{8-20}$$

где $E_0^{II}$ — стандартный электродный потенциал реакции

$$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg \text{ (ж)}$$

в данной ионной среде.

Упрощенная форма уравнения (8-20) использовалась при изучении этилендиаминотетраацетатных [15] и цианидных [47, 69] комплексов. Если в начальных растворах ионы ртути(II) отсутствуют ($B_i = 0$), то $i_{ac}$ равно нулю, и для системы, в которой лиганд является сопряженным основанием сильной кислоты, получаем

$$E_{1/2} = E_0^{II} - \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left[\ln \sum_0^N \beta_n \left(\frac{a_i}{2}\right)^{n-1} + \ln \frac{\bar{d}_B}{d_A}\right], \tag{8-21}$$

где $d_A$ — коэффициент Ильковича для лиганда. Член

$$\frac{\bar{d}_B}{d_A} = \frac{\bar{D}_B^{1/2}}{\bar{n} D_A^{1/2}} \tag{8-22}$$

может быть получен с помощью уравнений (8-17) и (8-18) и он, по-видимому, приблизительно постоянен в системе тиомочевины [51] при низких концентрациях свободного лиганда. С другой стороны, предполагается, что $\bar{n}$ целое число [69], и значения $D$ коэффициентов диффузии берутся из литературных данных. Когда начальные растворы не содержат лигандов, не связанных

с ионами ртути(II), $i_{da}$ равна нулю и $E_{1/2}$ зависит от $B_i$. Например, при полярографическом восстановлении очень устойчивого комплекса, такого, как $Hg(CN)_2$, потенциал полуволны определяется уравнением

$$E_{1/2} = E_0^{\text{II}} - \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left(\ln \frac{\beta_2 B_i}{2} - 2\ln \sum_0^J \beta_j^{\text{H}} h^j + 2\ln \frac{d_2}{\bar{d}_{\text{A}}}\right). \qquad (8\text{-}23)$$

С другой стороны, можно определить потенциалы $E_1$ [47], не зависящие от концентрации, для которых

$$\frac{i_{dc} - i}{i^n} = 1, \qquad (8\text{-}24)$$

и для одного устойчивого комплекса $HgA_N$ получаем выражение

$$E_1 = E_0^{\text{II}} - \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left(\ln \beta_N - N\ln \sum_0^J \beta_j^{\text{H}} h^j + \ln \frac{d_N}{\bar{d}_{\text{A}}^N}\right). \qquad (8\text{-}25)$$

Когда концентрация лиганда настолько велика, что практически невозможно получить полную анодную волну ($i_{da} \gg i$), основание волны может быть представлено [47, 51, 52, 76] выражением

$$E = E_0^{\text{II}} + \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left[\ln \alpha_0 + \ln (i_{dc} - i) - \ln \bar{d}_{\text{B}}\right]. \qquad (8\text{-}26)$$

Когда $i_{dc} - i = 1$, то

$$(E_1)_A = E_0^{\text{II}} - \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left(\ln \alpha_0 - \ln \bar{d}_{\text{B}}\right). \qquad (8\text{-}27)$$

Потенциал

$$(E_1)_{A=0} = E_0^{\text{II}} - \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln d_{\text{в}}^{\text{II}} \qquad (8\text{-}28)$$

нельзя измерить, поскольку электродная реакция представляется уравнением (8-4) в отсутствие лиганда, но можно определить величину

$$(E_1)_{A=0} = E_0^{\text{I}} - \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln d_{\text{в}}^{\text{I}}. \qquad (8\text{-}29)$$

Из уравнений (8-27) и (8-29) получаем

$$(E_1)_A - (E_1)_{A=0} = E_0^{\text{II}} - E_0^{\text{I}} + \frac{\mathcal{R}T}{2F}\left(\ln \alpha_0 - \ln \frac{\bar{d}_{\text{B}}}{d_{\text{в}}^{\text{I}}}\right). \qquad (8\text{-}30)$$

Стандартные потенциалы для данной ионной среды нельзя получить полярографически и следует использовать потенциометрические значения [51, 52]. Соответственно, по-видимому, нет

никаких преимуществ для изучения комплексов ртути(II) полярографическим методом вместо потенциометрического с помощью ртутного электрода (ср. гл. 7). В потенциометрии потенциалы могут быть измерены более точно и не возникает необходимости определения или оценки коэффициентов Ильковича. Кроме этого, потенциометрические измерения можно проводить более быстро.

### В. Конкурирующее комплексообразование

Иногда в полярографии можно определять константы устойчивости комплексов ионов металлов В даже в том случае, когда они восстанавливаются необратимо. Для этого применяют конкурирующее комплексообразование с катионами $\mathfrak{B}$, которые обратимо восстанавливаются при более положительном потенциале. В принципе поэтому применимость полярографического метода может быть значительно расширена. Сдвиг $\Delta\mathfrak{E}_{1/2}$ потенциала полуволны вспомогательной центральной группы будет меньше в присутствии формы В, чем в отсутствие ее (ср. рис. 47), и определяет концентрацию свободного лиганда при том условии, что функция $\Delta\mathfrak{E}_{1/2}(a)$ предварительно определена. Отсюда следует, что при потенциале полуволны

$$\bar{n} = \frac{A - a - n\mathfrak{B}/2}{B}. \qquad (8\text{-}31)$$

Последним членом в числителе часто можно пренебречь, для чего удобно использовать $\mathfrak{B} \sim 10^{-3} M$. Константы устойчивости можно определить из функции $\bar{n}(a)$ с помощью методов, описанных в гл. 5. Этот *метод индикаторного иона* был предложен Рингбомом и Эрикссоном [60], которые показали, что точность определения $a$ возрастает с величиной $n$. Кивало и Луото [31] использовали свинец(II) как вспомогательную центральную группу при определении устойчивости хлоридных комплексов никеля и цинка. К сожалению необходимо использовать сравнительно высокие концентрации формы В($\sim 2 \times 10^{-1}$ $M$), чтобы уменьшить величину $a$, если комплекс $BA_n$ слабый, и поэтому необходимо, чтобы потенциалы полуволн форм В и $\mathfrak{B}$ сильно отличались друг от друга. Дальнейшим недостатком этого метода является возможность изменения коэффициентов активности. Ионы кадмия(II) также использовались при изучении комплексов никеля(II) с аминокислотами [39].

Конкурирующее комплексообразование может происходить, если ион металла В восстанавливается не до амальгамы, а до

другого валентного состояния $\mathfrak{B}$. На основании уравнения (8-15) получаем

$$\Delta E_{1/2} = \frac{\mathcal{R}T}{zF}\left[\ln\frac{\alpha_0}{\boldsymbol{\alpha}_0} + \ln\left(\frac{i_{da}}{i_{dc}}\right)_A + \ln\left(\frac{i_{dc}}{i_{da}}\right)_{A=0}\right], \qquad (8\text{-}32)$$

где отношения диффузионных токов относятся к равным концентрациям форм B и $\mathfrak{B}$. Поэтому капельный ртутный электрод функционирует как инертный электрод: уравнение (8-32)

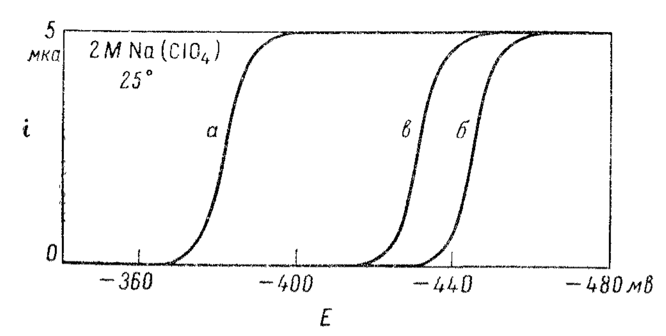



Рис. 47. Полярограммы (относительно насыщенного каломельного электрода) для 0,48 *мМ* растворов ионов свинца(II) [31].

*а* — в отсутствие посторонних ионов; *б* — в присутствии 1,4 *М* хлорид-ионов; *в* — в присутствии 0,16 *М* ионов цинка и 1,4 *М* хлорид-ионов.

аналогично уравнению (7-57) и необходимо знать $\alpha_0$, чтобы найти $\boldsymbol{\alpha}_0$. Нет никакого явного преимущества в применении полярографии вместо обычного метода окислительно-восстановительной потенциометрии, например, с платиновым электродом; эксперименты занимают больше времени и результаты, несомненно, менее точные. Последовательные константы устойчивости, по видимому, не были получены с помощью окислительно-восстановительной полярографии. Таким путем были получены константы устойчивости ряда комплексов [3], но их следует больше рассматривать как иллюстрацию справедливости уравнения (8-32), чем как строгое определение искомых констант устойчивости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Auerbach C., Anal. Chem., **30**, 1723 (1958).
2. Bernauer K. W., Walz D., Fallab S., Helv. Chim. Acta, **41**, 2094 (1958).
3. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L., G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I: Organic Ligands, Chemical Society, London, 1957.
4. Burns E. A., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3958 (1956).

5. Colichman E. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4036 (1950).
6. Cozzi D., Pantani F., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 385 (1958).
7. DeFord D. D., Anderson D. L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3919 (1950).
8. DeFord D. D., Hume D. N., J. Am Chem. Soc., **73**, 5321 (1951).
9. Delahay P., Berzins T., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2486 (1953).
10. Eriksson L., Acta Chem. Scand., **7**, 1146 (1953).
11. Frank R. E., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1736 (1953).
12. Furman N. H., Cooper W. C. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5667 (1950).
13. Gelles E., Nancollas G., J. Chem. Soc., **1956**, 4847.
14. Gilbert T. W., Hume D. N., Anal. Chem., **24**, 431 (1952).
15 Goffart J., Michel G., Duyckaerts G., Anal. Chim. Acta, **9**, 184 (1953).
16. Hershenson H. M., Brooks R. T., Murphy M. E., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2046 (1957).
17. Hershenson H. M., Smith M. E., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 507 (1953).
18. Heyrovský J., Trans. Faraday Soc., **19**, 692 (1923).
19. Heyrovský J., Forejt J., Z. phys. Chem. (Leipzig), **193A**, 77 (1943).
20. Hietanen S., Acta Chem. Scand., **8**, 1626 (1954).
21. Holleck L., Liebold G., Naturwiss., **22**, 582 (1957).
22. Hume D. N., DeFord D. D., Cave G. C. B., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5323 (1951).
23. Hume D. N., Harris W. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **15**, 465 (1943).
24. Kern D. M. H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1563 (1959).
25. Kivalo P., Suomen Kemistilehti, **28B**, 155 (1955).
26. Kivalo P., Suomen Kemistilehti, **29B**, 8 (1956).
27. Kivalo P., Suomen Kemistilehti, **29B**, 101 (1956).
28. Kivalo P., Suomen Kemistilehti, **29B**, 189 (1956).
29. Kivalo P., Ekari P., Suomen Kemistilehti, **30B**, 116 (1957).
30. Kivalo P., Ekman A., Suomen Kemistilehti, **29B**, 139 (1956).
31. Kivalo P., Luoto R., Suomen Kemistilehti, **30B**, 163 (1957).
32. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, 2d ed., Iiterscience Publishers, Inc., New York., 1952.
33. Koryta J., Z. Elektrochem., **61**, 423 (1957).
34. Koryta J., Chem. listy, **52**, 2253 (1958).
35. Koryta J., Z. phys. Chem. (Leipzig), Sonderheft, 157 (1958).
36. Koryta J., Kössler I., Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 241 (1950).
37. Lane T. J., Ryan J. A., Britten E. F., J. Am. Chem. Soc., **80**, 315 (1958).
37a. Lane T. J., Thompson J. W., Ryan J. A., Am. Chem. Soc., **81**. 3569 (1959).
38. Leonard G. W., Smith M. E., Hume D. N., J. Phys. Chem., **60**, 1493 (1956).
39. Li N. C., White J. M., Yoest R. L., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5218 (1956).
40. Lingane J. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 329 (1944).
41. Lingane J. J., Anal. Chem., **21**, 45 (1949).
42. Lingane J. J., Laitinen H. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **11**, 504 (1939).
43. Meites L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2293 (1950).
44. Meites L., Polarographic Techniques, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.
45. Meites L., Meites T., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3686 (1950).
46. Milner G. W. C., Principles and Applications of Polarography, Longmans, Green & Co., Inc., New York, 1957.
47. Newman L., Cabral de O., Hume D. N., J. Am. Chem Soc., **80**, 1814 (1958).

48. Nyman C. J., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3575 (1953).
49. Nyman C. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1371 (1955).
50. Nyman C. J., Murbach E. W., Millard G. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4194 (1955).
51. Hyman C. J., Parry E. P., Analyt. Chem., **30**, 1255 (1958).
52. Nyman C. J., Roe D. K., Masson D. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4191 (1955).
53. Pantani F., Desideri P., Gazz. chim. ital., **88**, 1183 (1958).
54. Papoff P., Suomen Kemistilehti, **29B**, 97 (1956).
55. Papoff P., Caliumi M., Gazz. chim. ital., **84**, 1006 (1954).
56. Papoff P., Riccoboni L., Caliumi M., Gazz. chim. ital., **85**, 69 (1955).
57. Pusch L., Z. Elektrochem., **22**, 206, 293 (1916).
58. Rebertus R. L., Laitinen H. A., Bailar J. C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3051 (1953).
59. Riccoboni L., Papoff P., Arich G., Gazz. chim. ital., **79**, 547 (1949).
60. Ringbom A., Eriksson L., Acta Chem. Scand., **7**, 1105 (1953).
61. Sartori G., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 196 (1958).
62. Sawyer D. T., Pecsok R. L., Jensen K. K., Analyt. Chem., **30**, 481 (1958).
63. Schmid R. W., Reilley C. N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2087 (1958).
64. Schwarzenbach G., Gut R., Helv. Chim. Acta, **39**, 1589 (1956).
65. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **37**, 937 (1954).
66. Schwarzenbach G., Sandera J., Helv. Chim. Acta., **36**, 1089 (1953).
67. Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwrignt E. J., Am. Chem. Soc., **78**, 34 (1956).
68. von Stackelberg M., Z. Elektrochem., **45**, 466 (1939).
69. Tanaka N., Murayama T., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **11**, 366 (1957).
70. Taylor J. K., Smith S. W., J. Research NBS, **56**, 143 (1956).
71. Турьян Я. И., ЖОХ, **26**, 2084 (1956).
72. Турьян Я. И., Серова Г. Ф., ЖФХ, **31**, 2200 (1957).
73. Турьян Я. И., Штипельман Р. Ю., ЖНХ, **4**, 366 (1959).
74. Vlček A. A., Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 400 (1955).
75. Vlček A. A., Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 894 (1955).
76. Walters J. L., Mason J. G., J. Am. Chem. Soc., **78**, 285 (1956).
77. Wheelwright E. J., Spedding F. H., Schwarzenbach G., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4196 (1953).
78. Zábranský Z., Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 3075 (1959).

ГЛАВА 9

# РАСТВОРИМОСТЬ

Измерение растворимости труднорастворимых твердых веществ в водных растворах комплексообразующего агента — один из самых старых методов изучения равновесия в растворе. В конце прошлого столетия этим способом были исследованы молекулярные комплексы пикриновой кислоты [5, 51], а несколько лет позднее прямой метод [35, 46] и метод конкурирующей растворимости [9, 14, 28, 29] были использованы для определения констант устойчивости комплексов ионов металлов. Этот метод был также применен для изучения равновесия в смешанных водно-органических растворителях [22, 54, 78] и в системах, насыщенных по отношению к труднорастворимым жидкостям или газам.

Большинство данных по растворимости трудно интерпретировать, так как часто происходят значительные изменения состава водной фазы и, следовательно, стехиометрического произведения растворимости

$$\mathscr{S}_c = ha^c = {}^T\mathscr{S}_c \gamma_B^{-1} \gamma_A^{-c} \qquad (9\text{-}1)$$

труднорастворимого комплекса $BA_c$; здесь ${}^T\mathscr{S}_c$ — термодинамическое произведение растворимости. Однако так же, как и в работах с гомогенными системами (см. гл. 2), для изучения растворимости можно использовать постоянную ионную среду; по методикам Эдмондса и Бирнбаума [26], Кинга [45], Ледена и сотрудников [7, 8, 55] был проведен ряд измерений растворимости с помощью растворов, в которых контролировались коэффициенты активности. Например, Нильссон [74] нашел, что произведение растворимости $\mathscr{S}_c$ иодида таллия(I) было одинаково в 4 $M$ растворе перхлората натрия и 4 $M$ растворе иодида натрия. Однако значения $\mathscr{S}_c$ для хлорида, бромида и тиоцианата таллия(I) увеличивались с концентрацией свободного лиганда в области 0,5 $M \leqslant a \leqslant$ 4,0 $M$ в 4 $M$ ионной среде, указывая на то, что коэффициенты активности зависят от состава среды при этих условиях.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Методы для определения растворимости в широких пределах экспериментальных условий были рассмотрены Циммерманом [90]. При изучении равновесия в водном растворе изменение растворимости в зависимости от начального состава водной фазы измеряется при постоянной температуре. Так как равновесное и фазовое разделения в жидкостных системах рассматриваются в гл. 10, здесь будут обсуждаться лишь методы измерения растворимости твердых веществ.

Рис. 48. Сатуратор Брёнстеда — Дэвиса.

*1* — винтовой зажим; *2* — емкость, содержащая растворитель; *3* — колонка с тонкоразмельченным насыщающим твердым веществом; *4* — пористая стеклянная прокладка; *5* — емкость, содержащая насыщенный раствор.

Равновесие между твердой фазой и раствором может быть достигнуто или встряхиванием в закрытом сосуде, или пропусканием водной фазы через *сатуратор* [66], наполненный твердым веществом; тип сатуратора, примененный Дэвисом и сотрудниками, показан на рис. 48. Равновесие следует устанавливать в термостате. Так как часто равновесие достигается медленно, следует проверять, получается ли одинаковое значение растворимости при ненасыщенной или пересыщенной начальной водной фазе, а также через различные промежутки времени. Равновесие в инертных системах [например, аммиакаты кобальта(III)] достигается быстрее с помощью катализатора [53]. Иногда необходимо покрывать внутреннюю поверхность сосудов и пробок парафиновым воском или силиконом для того, чтобы избежать потерь растворенного вещества вследствие сорбции на стекле.

Твердая фаза может быть отделена от насыщенного раствора фильтрованием или центрифугированием, которые сле-

дует проводить при температуре равновесия. Особенно удобно помещение с постоянной температурой, но, если его нет, фильтрование можно легко выполнить в термостате. Например, установление равновесия и последующее разделение можно проводить в термостатированном сатураторе Дэвиса со встроенным фильтром. Если равновесие проводится в отдельных сосудах, то фазы могут быть разделены с помощью пипетки с пористым фильтром [1] или термостатированного ультрафильтра Тиссена под давлением от 2 до 3 *атм* [55, 59]. Хотя и трудно проводить центрифугирование точно при температуре равновесия, если нет термостатирующего помещения, все же кристаллизацию из горячих растворов можно предотвратить продуванием горячего воздуха через центрифугу [45] и с помощью подогретых пипеток для удаления водной фазы. Фазы могут иногда быть отделены более полно, если прокладка из ваты центрифугируется на поверхности твердого вещества [47].

Выбор аналитического метода в основном зависит от величины измеряемой растворимости. Умеренно высокие значения обычно определяют гравиметрическим или объемным методом, а низкие значения — полярографическим [15], колориметрическим [15, 48] или радиометрическим [59] методами. Незаряженные формы могут быть иногда отделены от насыщенного раствора экстракцией. Так, растворимость углеводородных лигандов в водных растворах серебра(I) была определена спектрофотометрически после экстракции лиганда гексаном [2], в то время как растворимость дитизона в буферных растворах измерялась [25] добавлением избытка радиоактивного серебра, экстрагированием дитизоната серебра хлороформом и определением активности в органической фазе.

Хотя измерение растворимости обычно включает анализ насыщенного раствора, были выполнены также эксперименты по смешению ряда растворов известной концентрации с последующим определением веса образовавшегося осадка.

## 2. ПРЯМОЙ МЕТОД РАСТВОРИМОСТИ

В простейшем случае измерения растворимости применяются для изучения равновесия, когда единственными формами, присутствующими в обеих фазах (кроме растворителя и ионной среды), являются формы, образованные из центральной группы В и лиганда А.

Серьезным недостатком прямого метода растворимости является потеря одной степени свободы в насыщенных растворах, кроме того, метод ограничен системами комплексов, которые

являются моноядерными относительно группы, произведенной целиком от труднорастворимого вещества. Так, изучение растворимости $BA_c$ в растворах, содержащих лиганд A, не дает информации о числе групп B, присутствующих в каждом комплексе (гл. 9, разд. 2, А), и измерение растворимости лиганда можно использовать для изучения только тех форм, которые содержат одну лигандную группу (гл. 9, разд. 2, Б).

### А. Растворимость труднорастворимого соединения $BA_c(c \geqslant 0)$

Растворимость труднорастворимого твердого вещества $BA_c$ в растворе, содержащем лиганд A, определяется по уравнению

$$B = \sum_0^N [BA_n] = \mathscr{S}_c \sum_0^N \beta_n a^{n-c}. \tag{9-2}$$

Растворимость $BA_c$ обычно находится измерением общей концентрации группы B в насыщенном растворе $BA_c$. Другим методом [67] является измерение общей равновесной концентрации $A$ лиганда. Тогда величина $B$ может быть вычислена по разности между $A$ и общей начальной концентрацией $A_i$ лиганда. Таким образом,

$$B = \frac{A - A_i}{c}. \tag{9-3}$$

Однако растворимость $BA_c$ часто бывает настолько мала, что разность $(A - A_i)$ невозможно определить с точностью, достаточной для получения надежного значения $B$, если только $BA_c$ не будет содержать радиоактивный лиганд, который не может обмениваться с раствором. В идеальном случае следует проводить анализы как для $B$, так и для $A$ [15].

Уравнения, аналогичные уравнению (9-2), могут быть получены для растворимости форм $B_qA_p$, например $Ce_2(C_2O_4)_3$ [18] и $Tl_2S_2O_3$ [77], или сложных форм, полученных из $BA_c$ и молекул растворителя или ионов среды, например $NaAgS_2O_3 \cdot H_2O$ [75], $NaTlS_2O_3 \cdot zH_2O$ [77] и $NaAg(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ [58] в постоянной среде перхлората натрия и $Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$ в постоянной среде перхлората аммония [53].

Уравнение (9-2) основывается на предположении, что удовлетворяются следующие условия:

1) коэффициенты активности поддерживаются постоянными;
2) в растворе не образуются полиядерные комплексы;
3) состав твердой фазы и, следовательно, $\mathscr{S}_c$ остаются постоянными. Ларссон [54] предложил метод внесения поправок на изменения растворимости $\mathscr{S}_c$, вызванные добавлением в систему высокой концентрации нейтральных молекул (например, аммиака).

Если указанные условия выполнены, уравнение (9-2) может быть решено относительно параметров $\mathcal{S}_c$, $\beta_1$, ..., $\beta_N$ с помощью методов, приведенных в гл. 5, в их простой модификации. Хотя часто применяется метод последовательной экстраполяции (см. [55]), более предпочтителен метод подгонки кривых. Например, если образуются только первые два комплекса, то уравнение (9-2) может быть представлено в виде

$$Ba^c = \mathcal{S}_c(1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2), \qquad (9\text{-}4)$$

причем три параметра в уравнении (9-4) можно определить методом подгонки кривых, аналогично методу, описанному в разд. 3 гл. 5 для вычисления констант устойчивости по данным $\alpha_c$, $a$ для систем, в которых $N=3$. Так как из уравнения (9-2) следует, что

$$\frac{d \lg B}{d \lg a} = \bar{n} - c, \qquad (9\text{-}5)$$

функция $\bar{n}(a)$ может быть, в принципе, также получена из измерений растворимости и использована для вычисления констант устойчивости. Однако этот метод не рекомендуется из-за трудности точного графического дифференцирования.

С другой стороны, произведение растворимости $\mathcal{S}_c$ можно определять независимо. В общем случае необходимы измерения как $b$, так и $a$, но если $c=1$, то справедливо соотношение $a=b$ при условии, что в растворе не присутствуют комплексы, более высокие чем BA. Тогда произведение растворимости вычисляется из выражения $\mathcal{S}_c=b^2$ с помощью значений $b$, полученных потенциометрическим методом [7, 57, 58, 60]. В частном случае, когда $BA_c$ полностью диссоциирован в насыщенном растворе,

$$a = A = cB, \qquad (9\text{-}6)$$

$$\mathcal{S}_c = c^c B^{c+1} \qquad (9\text{-}7)$$

и $\mathcal{S}_c$ может быть вычислено из измеренной растворимости $B$. После определения $\mathcal{S}_c$ можно рассчитать функцию

$$B\mathcal{S}_c^{-1}a^c = \sum_0^N \beta_n a^n \qquad (9\text{-}8)$$

и получить константы устойчивости, как описано в гл. 5.

Выше предполагалось, что растворимость $B$ можно измерить в зависимости от концентрации свободного лиганда. Однако на практике вместо этого обычно определяют изменение $B$ как функцию общей концентрации $A$ лиганда и получают соответствующие значения $a$ последовательным приближением, как

указано в гл. 3, разд. 2, А. Если $BA_c$ очень плохо растворим, $B$ будет мало и справедливо приближение $A \sim a$.

Если образуется только один комплекс $BA_N (N > c)$ в заметной концентрации, его константу устойчивости можно вычислить по координатам минимума экспериментальной функции $B(A)$ [ср. уравнение (9-5)] при условии, что растворимость $BA_c$ определена в отсутствие добавляемого лиганда [81]. Однако применение этого метода ограничено, и он не имеет преимуществ перед более обычными методами, приведенными выше.

Основной недостаток использования измерений растворимости $BA_c$ для изучения равновесия заключается в том, что $b$ нельзя менять независимо от $a$, так как $\mathscr{S}_c$ постоянно. Поэтому невозможно получить достаточно данных для расчета констант устойчивости полиядерных форм или даже для того, чтобы быть уверенным, существуют ли такие формы. Так, если раствор содержит формы $B_qA_p (q \geqslant 1,\ p \geqslant 0)$, растворимость $BA_c$ определяется уравнением

$$B = \sum_{1}^{Q} \sum_{0}^{P} q\,[B_qA_p] = \sum_{1}^{Q} \sum_{0}^{P} q\beta_{qp}\mathscr{S}_c^q a^{p-cq}. \qquad (9\text{-}9)$$

Коэффициент при данном члене $a^t$ в полиноме (9-9) в этом случае содержит константы устойчивости $\beta_{qp}$ всех форм, для которых $p - cq = t$. Например, если $c = 2$, уравнение (9-9) имеет следующий вид:

$$B = \mathscr{S}_2 a^{-2} + (\beta_{11}\mathscr{S}_2 + 2\beta_{23}\mathscr{S}_2^2 + 3\beta_{35}\mathscr{S}_2^3 + \ldots)\,a^{-1} + \\ + (\beta_{12}\mathscr{S}_2 + 2\beta_{24}\mathscr{S}_2^2 + 3\beta_{36}\mathscr{S}_2^3 + \ldots) + \ldots \qquad (9\text{-}10)$$

и невозможно различить отдельные комплексы ряда форм BA, $B_2A_3$, $B_3A_5$, ... или комплексы ряда $BA_2$, $B_2A_4$, $B_3A_6$, ... только на основании данных по растворимости. Аналогично, если $c = 1$, то коэффициенты у членов $a^0$ и $a$ равны соответственно $\beta_{11}\mathscr{S}_1 + 2\beta_{22}\mathscr{S}_1^2 + \ldots$ и $\beta_{12}\mathscr{S}_1 + 2\beta_{23}\mathscr{S}_1^2 + \ldots$. Таким образом, если твердой фазой является $BA_c$, то невозможно различить формы одинакового заряда.

Системы, в которых можно ожидать полиядерное комплексообразование, лучше всего исследовать потенциометрически (гл. 7 и 17) [55, 58, 76, 77]. Повышенная растворимость солей BA в растворах, содержащих B [59, 65, 87], объяснялась, исходя из образования полиядерных форм $B_qA$, которые, как предполагали, содержали только один лиганд.

*Применение к комплексам ионов металлов.* Прямой метод растворимости применяется главным образом для определения растворимости труднорастворимых солей металлов в присут-

ствии комплексообразующих анионов. Хотя бо́льшая часть работ выполнена в растворах с переменной ионной силой (с соответствующей поправкой на коэффициенты активности или без нее), был проведен ряд тщательных исследований комплексов серебра(I) [7, 8, 15, 55, 58, 60, 63, 75, 80], висмута(III) [1], таллия(I) [37, 77] и гексааммиаката кобальта(III) [53, 54] в постоянной ионной среде. Другие системы, изученные этим методом, включают комплексы ртути(II) [31, 46], свинца(II) [27, 52] с неорганическими лигандами и оксалатные комплексы ряда ионов металлов [4, 16, 18, 34, 66, 71].

Подобным образом гидроксокомплексы ионов металлов можно изучить, определяя растворимости окиси или гидроокиси металлов, в растворах с различной кислотностью. Подстановка соотношений $[OH^-]=K_w h^{-1}$ и $\varkappa_n=\beta_n K_w^{-n}$ в уравнение (9-2) приводит к выражению

$$B=\mathscr{S}_c K_w^{-c}\sum_0^N \varkappa_n h^{c-n} \tag{9-11}$$

для растворимости труднорастворимой гидроокиси $B(OH)_c$, окиси $BO_{c/2}$ или любой промежуточной формы $BO_{c/2}\cdot xH_2O$ $(1\leqslant x\leqslant c/2)$. Таким образом, константы гидролиза $\varkappa_n$ могут быть получены из экспериментальной функции $B(h)$, как описано выше при условии, что образуются только моноядерные комплексы. Этот метод использовался для изучения гидролиза ряда ионов металлов, например олова(II) [32], ртути(II) [33] и неодима(III) [85], но он не может быть рекомендован, поскольку гидроксокомплексы ионов металлов часто полиядерны, например комплексы олова(II) [84a].

*Применение к протонным комплексам.* Растворимость труднорастворимой кислоты $H_cA$ в растворе с концентрацией $h$ водородных ионов определяется по уравнению, аналогичному (9-2):

$$A=\sum_0^J [H_jA]=\mathscr{S}_c^H\sum_0^J \beta_j^H h^{j-c}, \tag{9-12}$$

где $\mathscr{S}_c^H=h^c a$ — произведение растворимости $H_cA$. Таким образом, константы устойчивости $\beta_j^H$ могут быть вычислены по данным $A$, $h$ с помощью методов, описанных для обработки функции $B(a)$. Метод растворимости нельзя использовать, если образуются формы $H_jA_n\,(n>1)$, полиядерные относительно A.

Для труднорастворимой одноосновной кислоты HA уравнение (9-12) может быть записано в виде [50]

$$-\lg\left(\frac{A}{[HA]}-1\right)=\lg h+\lg\beta_1^H, \tag{9-13}$$

где

$$[HA] = \lim_{h \to \infty} A.$$

Аналогично, если труднорастворимой формой является монокислотное основание A, то

$$\lg\left(\frac{A}{a} - 1\right) = \lg h + \lg \beta_1^{H}, \qquad (9\text{-}14)$$

где

$$a = \lim_{h \to 0} A.$$

Таким образом, графики левой части уравнений (9-13) и (9-14) относительно $\lg h$ являются прямыми линиями с тангенсом угла

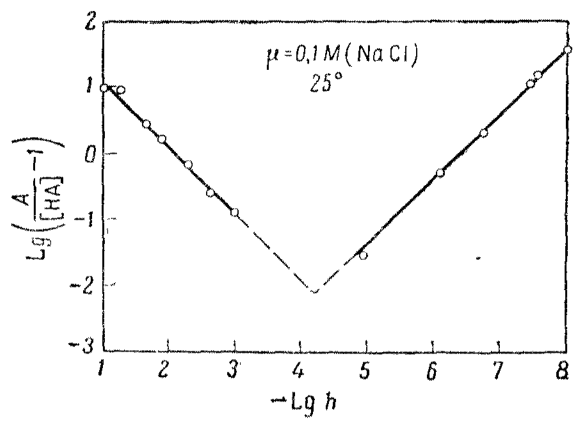



Рис. 49. Зависимость $\lg(A[HA]^{-1} - 1)$ для сульфадиазина от $\lg h$ [50].

наклона, равным единице, и отрезком, отсекаемым на оси ординат и равным $\lg \beta_1^{H}$. Подобные выражения можно вывести для случая, когда $c=1$ и $J=2$ при условии, что $K_1^{H} \gg K_2^{H}$; в области $h \sim 1/K_1^{H}$

$$\lg\left(\frac{A}{[HA]} - 1\right) = -\left(\lg h + \lg K_1^{H}\right)$$

и в области $h \sim 1/K_2^{H}$

$$\lg\left(\frac{A}{[HA]} - 1\right) = \lg h + \lg K_2^{H}.$$

Амфотерное поведение этого типа проявляет сульфадиазин [50] (рис. 49). Величина [HA] определяется как растворимость HA в области $h \sim (K_1^{H} K_2^{H})^{-1/2}$.

Прямой метод растворимости особенно ценен для изучения кислот слишком нерастворимых (например, дитизон [25]), чтобы их можно было исследовать другими методами. Однако для более растворимых веществ он менее удобен и, возможно, менее точен, чем потенциометрия. Этот метод имеет, кроме того, еще один недостаток: он не дает сведений об образовании полиядерных форм.

## Б. Растворимость труднорастворимого лиганда А

Андрюс и Кифер, а также Люкас и его сотрудники изучали комплексы серебра(I) с ненасыщенными углеводородами [2, 36, 47, 78] и с насыщенными органическими иодидами [3] измерением растворимости органического лиганда в растворах, содержащих различные концентрации серебра(I) при постоянной ионной силе. Большинство лигандов было жидкими веществами, но были также использованы твердые полициклические ароматические углеводороды [47]. Подобным образом были изучены полихлоридные [83], полибромидные [38, 64, 89] и полииодидные [10, 30, 39, 49] ионы и смешанные полигалогенидные ионы $I_2Cl^-$ [49] и $I_2Br^-$ [49, 61] измерением растворимости галогенов в растворах, содержащих различные концентрации галогенидных ионов.

Если образуются только моноядерные комплексы, растворимость лиганда определяется по уравнению

$$A = a + \sum_0^N n\,[\mathrm{BA}_n] = \mathscr{S}_\mathrm{A} + \sum_0^N n\beta_n b \mathscr{S}_\mathrm{A}^n, \qquad (9\text{-}15)$$

где растворимость лиганда в отсутствие ионов металла равна

$$\mathscr{S}_\mathrm{A} = a. \qquad (9\text{-}16)$$

Таким образом,

$$\frac{A - \mathscr{S}_\mathrm{A}}{\mathscr{S}_\mathrm{A} b} = \sum_0^N n\beta_n \mathscr{S}_\mathrm{A}^{n-1} = \mathrm{const}. \qquad (9\text{-}17)$$

Обычно предполагается [2, 3, 36, 64], что присутствует не более одной молекулы лиганда в каждом комплексе, т. е. что

$$b = B - [\mathrm{BA}] = B - A + \mathscr{S}_\mathrm{A} \qquad (9\text{-}18)$$

и

$$\frac{A - \mathscr{S}_\mathrm{A}}{\mathscr{S}_\mathrm{A}\,(B - A + \mathscr{S}_\mathrm{A})} = \beta_1 \qquad (9\text{-}19)$$

при условии, что в растворе нет полиядерных форм. Часто член $(A - \mathscr{S}_\mathrm{A})/\mathscr{S}_\mathrm{A}(B - A + \mathscr{S}_\mathrm{A})$ оказывается функцией общей кон-

центрации центральной группы, что указывает на образование полиядерных комплексов. Однако постоянное значение этого члена не доказывает, что единственным образованным комплексом является ВА, и не приводит к истинному значению $\beta_1$ [64, 82]; оно просто показывает, что система моноядерна. В таких случаях

$$B - A + \mathscr{S}_A = \frac{(1 - \bar{n})(A - \mathscr{S}_A)}{\bar{n}} \tag{9-20}$$

и уравнение (9-19) более правильно записывают в виде

$$\frac{A - \mathscr{S}_A}{\mathscr{S}_A (B - A + \mathscr{S}_A)} = \frac{\bar{n}}{\mathscr{S}_A (1 - \bar{n})} = \beta_1 + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_2 \mathscr{S}_A + \ldots =$$

$$= \sum_1^N \frac{n - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_n \mathscr{S}_A^{n-1}. \tag{9-21}$$

Поскольку $\mathscr{S}_A$ и, следовательно, $\bar{n}$ постоянны, т. е. все растворы, насыщенные А, являются *соответственными* (см. гл. 3, разд. 2, Л), то член $(A - \mathscr{S}_A)/\mathscr{S}_A(B - A + \mathscr{S}_A)$ всегда постоянен для моноядерных систем независимо от числа образованных форм. Поэтому значения $\beta_1$, полученные с помощью уравнения (9-19), в значительной степени ошибочны, особенно если комплексы сильные или если растворимость лиганда достаточно велика.

Данные по растворимости лиганда можно также анализировать [36] с помощью уравнения (9-16) и соотношения

$$\lim_{B \to 0} \frac{dA}{dB} = \bar{n}. \tag{9-22}$$

Если образуются только моноядерные комплексы, то графическая зависимость $A(B)$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $\bar{n}$ [уравнение (3-10)]. Однако неверно рассчитывать величину $\beta_1$ только из одной пары значений $\bar{n}$, $a$, если нет уверенности, что ВА — единственный присутствующий комплекс.

Метод растворимости лиганда поэтому не рекомендуется, если нельзя показать независимо, что комплексы, содержащие более одного лиганда, отсутствуют.

## 3. МЕТОД КОНКУРИРУЮЩЕЙ РАСТВОРИМОСТИ

Если неудобно измерять растворимость $BA_c$, метод растворимости тем не менее может быть использован для определения констант устойчивости комплексов $BA_n$ при условии, что

можно приготовить труднорастворимый твердый комплекс $\mathfrak{B}A_c$ или $B\mathfrak{A}_c$, который содержит вспомогательную центральную группу $\mathfrak{B}$ или лиганд $\mathfrak{A}$, и что можно определить независимо его произведение растворимости и константы устойчивости вспомогательного ряда комплексов $\mathfrak{B}A_n$ и $B\mathfrak{A}_n$. Предполагается, что условия 1—3 на стр. 233 выполняются. Метод конкурирующей растворимости в отличие от прямого метода (гл. 9, разд. 2) в принципе может быть использован для изучения полиядерных комплексов $B_qA_p$ при условии, что начальные концентрации A и B могут меняться (ср. гл. 4, разд. 3, Б).

### А. Растворимость труднорастворимой соли металла $\mathfrak{B}A_c$

Из уравнения (9-2) растворимость соли $\mathfrak{B}A_c$ в растворе, содержащем центральную группу B и начальную концентрацию $A_i$ лиганда A, определяется уравнением

$$\mathfrak{B} = \frac{A - A_i}{c} = \mathfrak{S}_c \sum_{0}^{\mathfrak{N}} \beta_n a^{n-c}, \tag{9-23}$$

где $\mathfrak{S}_c = \mathfrak{b} a^c$ — произведение растворимости соли $\mathfrak{B}A_c$. Так, если предварительно определены значения $\mathfrak{S}_c$ и константы устойчивости $\beta_n$ (например, одним из методов, описанных в разд. 2 гл. 9), то концентрацию свободного лиганда можно вычислить из измеренной растворимости. Затем по уравнению (4-15) можно рассчитать лигандное число для системы B, A

$$\bar{n} = \frac{A_i - a + (c - \bar{\mathfrak{n}})\mathfrak{B}}{B}, \tag{9-24}$$

где $\mathfrak{n}$ для системы $\mathfrak{B}$, A рассчитывается по уравнению (4-14). Растворимость соли $\mathfrak{B}A_c$ может быть получена измерением общих концентраций $\mathfrak{B}$ или A в насыщенных растворах [уравнение (9-23)]; последний метод оказался более распространенным. Константы устойчивости моноядерных комплексов рассчитываются по данным $\bar{n}$, $a$, а константы устойчивости полиядерных комплексов — по данным $\bar{n}$, $a$, $B$, как описано в гл. 5 и 17 соответственно.

Хотя растворимость хлорида серебра в растворах ртути(II) была изучена еще в начале XX столетия [70], этот метод мало используется. Мани и Дэвис [67] рассчитали значение $\beta_2$ для оксалата марганца(II) по измерениям растворимости оксалата бария в растворах хлорида марганца(II). Присутствием первого оксалатного комплекса марганца и комплексов хлорида бария пренебрегали. Подобным образом для системы иодата магния

были получены значения $\beta_1$ по растворимости иодата таллия в растворах магния(II) [19]. Денни и Монк [23] провели более строгое исследование растворимости тиосульфата бария в ряде растворов, содержащих различные катионы. Были рассчитаны устойчивости соответствующих тиосульфатных комплексов и сделано допущение о присутствии ряда форм, находящихся в ступенчатом равновесии. Так как ионная сила не контролировалась, были введены поправки на изменение коэффициентов активности. Аналогично, этот метод может быть применен к системам В, А, Н. Например, для иодноватой кислоты было рассчитано значение $\beta_1^{\mathrm{H}}$ по растворимости иодатов серебра [62] и бария [72] в растворах с различной кислотностью, а также получены константы образования ионов кислых сульфатов [42] и кислых селенидов [88] с помощью сульфата серебра и селенида натрия соответственно.

### Б. Растворимость труднорастворимой соли металла $B\mathfrak{A}_c$

Несомненно, наиболее общее применение метода растворимости включает изучение равновесия труднорастворимой соли металла и вспомогательного лиганда с раствором, который содержит исследуемый лиганд. Растворимость $B\mathfrak{A}_c$ определяется соотношением $B = \mathfrak{A}c^{-1}$, где

$$B = \mathfrak{S}_c\mathfrak{a}^{-c}\left(1 + \sum_1^N \beta_n a^n + \sum_1^{\mathfrak{N}} \beta_{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{\mathfrak{n}}\right) \tag{9-25}$$

и $\mathfrak{S}_c = b\mathfrak{a}^c$. Величина $\mathfrak{a}$ определяется по уравнению

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{A} - \sum_0^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\,[B\mathfrak{A}_{\mathfrak{n}}] = \mathfrak{A} - \mathfrak{S}_c \sum_0^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\beta_{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{\mathfrak{n}-c} \tag{9-26}$$

при условии, что значения $\mathfrak{S}_c$ и $\beta_{\mathfrak{n}}$ были ранее определены. Тогда можно получить величину

$$\sum_0^N \beta_n a^n = \frac{B\mathfrak{a}^c}{\mathfrak{S}_c} - \sum_1^{\mathfrak{N}} \beta_{\mathfrak{n}}\mathfrak{a}^{\mathfrak{n}} \tag{9-27}$$

и искомые константы устойчивости рассчитываются из функции $\sum_0^N \beta_n a^n (A)$, как указано в разд. 2, А гл. 3 и в гл. 5.

Растворимость $B\mathfrak{A}_c$ в растворе, содержащем начальную концентрацию $B_i$ иона В, а также лиганд А, определяется уравнением

$$B - B_i = \mathfrak{A}c^{-1}.$$

Если образуются полиядерные комплексы $B_qA_p$, полином

$$\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\beta_{qp} b^{q-1} a^{p}$$

можно получить по аналогичному (9-27) уравнению, где $a$ снова определяется из уравнения (9-26).

Расчеты значительно упрощаются, если можно пренебречь присутствием комплексов $B\mathfrak{A}_n$ в водной фазе и $B_i=0$. Тогда

$$a = \mathfrak{A} = \mathfrak{c}B \quad \mathfrak{S}_c = b(\mathfrak{c}B)^c$$

и

$$\sum_{0}^{N} \beta_n a^n \frac{B^{c+1}\mathfrak{c}^c}{\mathfrak{S}_c}. \qquad (9\text{-}28)$$

Растворимость $B\mathfrak{A}_c$ определялась измерением общих концентраций (B или $\mathfrak{A}$) в насыщенном растворе [уравнение (9-25)]. Так как многие иодаты металлов трудно растворимы в воде, а иодатные комплексы обычно слабые и общую концентрацию иодата удобно определить иодометрически, то иодат-ион широко используется в качестве вспомогательного лиганда, например, для изучения комплексов кальция [6, 17, 21, 44], стронция [17], бария [17, 21], серебра(I) [40, 68], таллия(I) [6, 73], свинца(II) [26, 41], меди(II) [69] и лантана [20]. Подобным образом был изучен бромат серебра(I) [40, 87]. Кинг [45] использовал общую концентрацию $\mathfrak{A}$ феррицианид-иона(III) как меру растворимости $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ в исследованиях комплексов хлорида кадмия в постоянной ионной среде. Другие изученные труднорастворимые соединения включают галогенидные и цианидные комплексы серебра(I) [9, 28, 29, 79], галогенидные комплексы меди(I) [40, 43], сульфаты таллия(I) [73], серебра(I), свинца(II) [13, 87] и ряд окислов и гидроокисей [11, 29, 84]. В этих случаях обычно растворимость определяли измерением общей концентрации ионов металлов. В работе [12] по гидролизу аквоаммиакатов кобальта(III) в качестве вспомогательного лиганда использовался также динитрооксалатодиаммиакат кобальта(III).

Так как большинство работ по растворимости системы B, A, $\mathfrak{A}$ проводилось в средах с переменной ионной силой, расчеты усложнялись изменением коэффициентов активности и значения констант устойчивости, полученные таким путем, оказывались не всегда надежны. Более того, часто не принимали во внимание присутствие комплексов $B\mathfrak{A}_n$. Однако этот метод может

быть полезен из-за его гибкости, если условия 1—3 на стр. 233 выполняются и сделано соответствующее допущение относительно форм $\mathfrak{B}\mathfrak{A}_n$. Вспомогательный лиганд следует выбирать так, чтобы растворимость $\mathfrak{B}\mathfrak{A}_c$ определялась с помощью удобного аналитического метода в отношении как B, так и $\mathfrak{A}$. Комплексы группы B с любым лигандом могут быть изучены при условии, что получающаяся форма моноядерна и не выпадает в осадок при данных условиях.

### В. Растворимость труднорастворимой соли металла $\mathfrak{B}\mathfrak{A}_c$

В разд. 5 гл. 4 описана работа Дерра и Восбурга [24] по аммиакатам никеля(II), кадмия и магния, проведенная с помощью измерения растворимости иодата серебра(I) $\mathfrak{B}\mathfrak{A}$ в растворах, содержащих аммиак A и исследуемый катион B.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Ahrland S., Grenthe I., Acta Chem. Scand., **11**, 1111 (1957).
2. Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am Chem. Soc., **71**, 3644 (1949); **72**, 3113, 5034 (1950); **74**, 640 (1952).
3. Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5733 (1951).
4. Barney J. E., Argersinger W. J., Reynolds C. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3785 (1957).
5. Behrend R., Z. phys. Chem. (Leipzig), **15**, 183 (1894).
6. Bell R. P., George J. H. B., Trans. Faraday Soc., **49**, 619 (1953).
7. Berne E., Leden I., Svensk Kem. Tidsk., **65**, 88 (1953).
8. Berne E., Leden I., Z. Naturforsch., **8a**, 719 (1953).
9. Bodländer G., Fittig R., Z. phys. Chem. (Leipzig), **39**, 597 (1902).
10. Bray W. C., MacKay G. M. J., Am. Chem. Soc., **32**, 914 (1910).
11. Britton H. T. S., Williams W. C., J. Chem. Soc., **1935**, 796.
12. Brønsted J. N., Volqvartz K., Z. phys. Chem. (Leipzig), **134A**, 97 (1928).
13. Burns E. A., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3958 (1956).
14. Buttle B. H., Hewitt J. T., J. Chem. Soc., **93**, 1405 (1908).
15. Cave G. C. B., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2893 (1953).
16. Clayton W. J., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2414 (1937).
17. Colman-Porter C. A., Monk C. B., J. Chem. Soc., **1952**, 1312, 4363.
18. Crouthamel C. E., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 569 (1951).
19. Davies C. W., J. Chem. Soc., **1930**, 2410.
20. Davies C. W., J. Chem. Soc., **1930**, 2421.
21. Davies C. W., Wyatt P. A. H., Trans. Faraday Soc., **45**, 771 (1949).
22. Davies P. B., Monk C. B., Trans. Faraday. Soc., **50**, 132 (1954).
23. Denney T. O., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **47**, 992 (1951).
24. Derr P. F., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2408 (1943).
25. Dyrssen D., Hök B., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 80 (1952).
26. Edmonds S. M., Birnbaum N., J. Am. Chem. Soc., **62**, 2367 (1940).
27. von Ende C. L., Z. anorg. Chem., **26**, 129 (1901).

28. von Euler H., Ber., **36**, 2878 (1903).
29. von Euler H., Ber., **37**, 2768 (1904).
30. Fedotieff P. P., Z. anorg. Chem., **69**, 22 (1910).
31. Garrett A. B., J. Am Chem. Soc., **61**, 2744 (1939).
32. Garrett A. B., Heiks R. E., J. Am. Chem. Soc., **63**, 562 (1941).
33. Garrett A. B., Howell W. W., J. Am. Chem. Soc., **61**, 1730 (1939).
34. Гельман А. Д., Москвин А. И., ДАН СССР, **118**, 493 (1958).
35. Hellwig K., Z. anorg. Chem., **25**, 157 (1900).
36. Helmkamp G. K., Carter F. L., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1306 (1957).
37. Hu K. H., Scott A. B., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1380 (1955).
38. Jones G., Baeckström S., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1517 (1934).
39. Katzin L. I., Gebert E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5814 (1955).
40. Keefer R. M., Andrews L. J., Kepner R. E., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3906 (1949).
41. Keefer R. M., Reiber H. G., J. Am. Chem. Soc., **63**, 689 (1941).
42. Kenttämaa J., Suomen Kemistilehti, **30B**, 9 (1957).
43. Kepner R. E., Andrews L. J., J. Org. Chem., **13**, 208 (1948).
44. Kilde G., Z. anorg. Chem., **218**, 113 (1934).
45. King E. L., J. Am. Chem. Soc.. **71**, 319 (1949).
46. Knox J., Z. Elektrochem, **12**, 447 (1906).
47. Kofahl R E., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3931 (1954).
48. Kolthoff I. M., Perlich R. W., Weiblen D., J. Phys. Chem., **46**, 561 (1942).
49. Коренман И. М., ЖОХ, **17**, 1608 (1947).
50. Krebs H. A., Speakman J. C., J. Chem. Soc., **1945**, 593.
51. Kuriloff B., Z. phys. Chem. (Leipzig), **23**, 90 (1897).
52. Lanford O. E., Kiehl S. J., J. Am. Chem. Soc., **63**, 667 (1941).
53. Larsson R., Acta Chem. Scand., **11**, 1405 (1957).
54. Larsson R., Acta Chem. Scand., **12**, 708 (1958).
55. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 249 (1952).
56. Leden I., Acta Chem. Scand., **10**, 812 (1956).
57. Leden I., Nilsson R., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 126 (1954).
58. Leden I., Nilsson R., Z. Naturforsch., **10a**, 67 (1955).
59. Leden I., Parck C., Acta Chem. Scand., **10**, 535 (1956).
60. Leden I., Schöön N. H., Acta Polytech., **155** (1954).
61. Lee F. H., Lee K. H., J. Chin. Chem. Soc., **4**, 126 (1936).
62. Li N. C. C., Ying-Tuo Lo., J. Am. Chem. Soc., **63**, 397 (1941).
63. Lieser K. H., Z. anorg. Chem., **292**, 97, 114 (1957).
64. Linhart G. A., J. Am. Chem. Soc., **40**, 158 (1918).
65. MacDougall F. H., J. Phys. Chem., **46**, 738 (1942).
66. Money R. W., Davies C. W., J. Chem. Soc., **1934**, 400.
67. Money R. W., Davies C. W., J. Chem. Soc., **1938**, 2098.
68. Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **47**, 285 (1951).
69. Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **47**, 292 (1951).
70. Morse H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **41**, 709 (1902).
71. Москвин А. И., Гельман А. Д., ЖНХ, **3**, 962 (1958).
72. Naidich S., Ricci J. E., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3268 (1939).
73. Nair V. S. K., Nancollas G. H., J. Chem. Soc., **1957**, 318.
74. Nilsson R. O., Arkiv Kemi., **10**, 363 (1956).
75. Nilsson R. O., Arkiv Kemi., **12**, 219 (1958).
76. Nilsson R. O., Arkiv Kemi., **12**, 337 (1958).
77. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **12**, 371 (1958).
78. Ogimachi N., Andrews L. J., Keefer R. M., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2210 (1956).
79. Randall M., Halford J. O., J. Am. Chem. Soc., **52**, 178 (1930).

80. Renier J. J, Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1833 (1956).
81. Reynolds C. A., Argersinger W. J., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3785 (1951).
82. Rossotti H. S., J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 18 (1960).
83. Sherrill M. S., Izard E. F., J. Am. Chem. Soc., **53**, 1667 (1931).
84. Tamisier A., Bull. Soc. chim. France, **53**, 157 (1933).
84a. Tobias R. S., Acta Chem. Scand., **12**, 198 (1958).
85. Tobias R. S., Garrett A. B., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3532 (1958).
86. Vosburgh W. C., Beckman J. F., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1028 (1940).
87. Vosburgh W. C., Cogswell S. A., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2412 (1943).
88. Wood R. H., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1559 (1958).
89. Worley F. P., J. Chem. Soc., **87**, 1107 (1905).
90. Zimmerman H. K., Chem. Revs., **51**, 25 (1952).

ГЛАВА 10

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

Использование экстракции растворителями для изучения равновесия в растворах впервые было предложено Нернстом [55] и применено в конце прошлого столетия при исследовании ряда органических кислот [4, 33, 53] и комплексов ионов металлов [54, 71], полигалогенидов [43], а также молекулярных комплексов [45].

Если один из образующихся в водном растворе комплексов $BA_n$ является электронейтральным, то его можно избирательно экстрагировать несмешивающимся органическим растворителем. При этом определение влияния концентрации свободного лиганда на равновесное распределение приводит, в принципе, к нахождению констант устойчивости комплексов $BA_n$ в водной фазе. Хотя обычно предполагается, что через границу фаз переходят только незаряженные формы, имеются доказательства, что нейтральные ионные пары, такие, как $H^+FeCl_4^-$ [46] и перхлорат 8-оксихинолиния [17], могут существовать в органической фазе. Такие ионные пары могут содержать и другие группы, помимо исследуемых (А или В), и их следует отнести к смешанным комплексам (ср. гл. 18). Экстракция растворителями используется также для изучения ряда комплексов, которые сами не распределяются, но образование которых подавляет экстракцию комплекса $B\mathfrak{A}_c$, образованного той же центральной группой и вспомогательным лигандом (см. гл. 4, разд. 4 и гл. 10, разд. 2). Использование распределительной хроматографии для изучения равновесий в растворе обсуждается в разд. 4 гл. 10.

За равновесием распределения обычно наблюдают, измеряя распределение общего количества центральной группы В между двумя фазами (см. гл. 10, разд. 1). Однако можно также измерять распределение общего количества лиганда между двумя фазами (см. гл. 10, разд. 3).

## 1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ГРУППЫ

Коэффициент распределения $q_B$ центральной группы между органической и водной фазами определяется отношением

$$q_B = \frac{B_o}{B}, \qquad (10\text{-}1)$$

где индекс *o* указывает органическую фазу, а член без индекса относится к водной фазе. Если предположить, что центральная группа присутствует только в форме простых моноядерных частиц $BA_n$ $(0 \leqslant n \leqslant N)$ и что в органической фазе может существовать только незаряженный комплекс $BA_c$, то коэффициент распределения центральной группы можно выразить в виде

$$q_B = \frac{[BA_c]_o}{\sum_0^N [BA_n]}. \qquad (10\text{-}2)$$

Кроме того, если предположить, что коэффициенты активности в каждой фазе сохраняются постоянными при всех концентрациях опыта (см. стр. 249), то

$$q_B = \frac{\mathcal{P}_c \beta_c a^c}{\sum_0^N \beta_n a^n} = \mathcal{P}_c \alpha_c, \qquad (10\text{-}3)$$

где $\mathcal{P}_c = [BA_c]_o/[BA_c]$ — константа распределения [2, 55] формы $BA_c$. Таким образом, для систем, в которых осуществляются все три предположения, коэффициент распределения центральной группы B является функцией только концентрации свободного лиганда, константы распределения и констант устойчивости. Экспериментальное распределение функции $q_B(a)$ приводит, в принципе, к нахождению параметров $\mathcal{P}_c, \beta_1, \ldots, \beta_N$ (гл. 10, разд. 1, Г и 1, Д). Так как две фазы находятся в равновесии, то значение $\beta_n$ относится к полной константе устойчивости в водной фазе, *которая насыщена органическим растворителем*; аналогично, константа распределения $\mathcal{P}_c$ относится к распределению $BA_c$ между органической и водной фазами, насыщенными друг другом. Таким образом, для точного определения констант устойчивости в водном растворе экстракционным методом важно выбрать органический растворитель, очень слабо растворимый в водной фазе (см. стр. 250). Кроме того, смешиваемость фаз должна оставаться неизменной во всем использованном диапазоне концентраций.

Так как величина коэффициента распределения и концентрации свободного лиганда часто может изменяться на несколько

порядков, то данные $q_B$, $a$ удобно представлять в виде графической зависимости $\lg q_B$ от $\lg a$. Типичная кривая распределения для случая $c<N$ показана на рис. 50. Из уравнения (10-3)

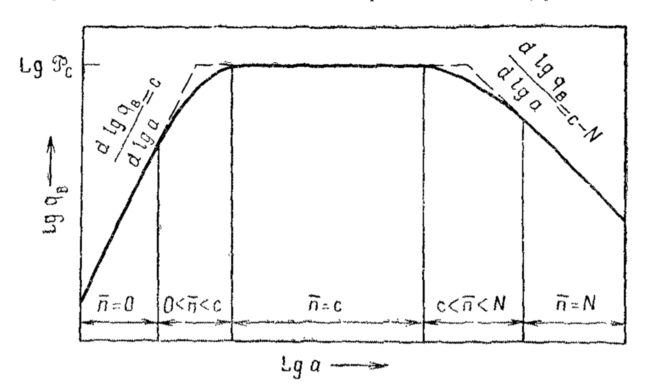



Рис. 50. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg a$ для систем, в которых $c<N$ и $K_c/K_{c+1}>10^2$.

следует, что

$$\lg q_B = \lg \mathcal{P}_c \beta_c + c \lg a - \lg \sum_0^N \beta_n a^n, \tag{10-4}$$

т. е. при очень низкой концентрации свободного лиганда, где центральная группа в водной фазе преимущественно незакомплексована, значение $\lg q_B$ определяется уравнением

$$\lim_{a \to 0} \lg q_B = \lg \mathcal{P}_c \beta_c + c \lg a. \tag{10-5}$$

Аналогично, при очень высокой концентрации свободного лиганда центральная группа в водной фазе находится преимущественно в форме высшего комплекса $BA_N$ и уравнение (10-4) принимает следующий вид:

$$\lim_{a \to \infty} \lg q_B = \lg \mathcal{P}_c \beta_c \beta_N^{-1} + (c-N) \lg a. \tag{10-6}$$

Кроме того, в частном случае, когда в водном растворе вся центральная группа находится в форме незаряженного комплекса $BA_c$, коэффициент распределения равен константе распределения этой формы и функция $\lg q_B(\lg a)$ является на графике прямой линией, параллельной оси $\lg a$. Длина плато зависит от области концентрации свободного лиганда, в которой существует незаряженный комплекс, т. е. от отношения $K_c/K_{c+1}$.

На рис. 50 показана кривая распределения для системы, в которой $K_c/K_{c+1}>10^2$ и вся центральная группа находится в виде комплекса $BA_c$, который существует в широком диапазоне концентрации свободного лиганда. В системах, для которых $K_c/K_{c+1}<10^2$, в водной фазе в заметных концентрациях наряду с $BA_c$ присутствуют и другие комплексы. В таких случаях функция $\lg q_B(\lg a)$ никогда не образует плато, а проходит через максимум в точке, которая зависит от значений $\mathscr{P}_c$ и констант устойчивости.

### А. Контроль коэффициентов активности

Если состав водной фазы в процессе эксперимента изменяется незначительно, то коэффиценты активности обычно можно контролировать использованием среды с постоянной ионной силой (см. гл. 2, разд. 1). Однако если фоновый электролит несколько растворим в органическом растворителе, то следует проверять, чтобы его концентрация в каждой фазе не изменилась в условиях опыта. Если твердые осадки водной фазы определяются радиометрически, то концентрацию фонового электролита следует поддерживать как можно меньшей, чтобы уменьшить рассеяние и поглощение излучения (см. стр. 252).

Хотя в органической фазе коэффициенты активности трудно контролировать, иногда можно выяснить условия, при которых они сохраняются постоянными. Например, Кинг и Рис [44] нашли, что коэффициент активности ТТА в бензоле постоянен для растворов, в которых концентрация $\mathfrak{A}$ для ТТА в органической фазе меньше, чем $10^{-2}$ *М*, и заметно уменьшается с увеличением концентрации в области $\mathfrak{A} \geqslant 10^{-1}$ *М*. Аналогичные зависимости коэффициента активности в бензоле от концентрации ТТА обнаружил Рис [58] для следовых концентраций незаряженного комплекса урана(IV) с ТТА. Кроме того, Хафман и Иддингс [36] нашли, что растворимость (а следовательно, коэффициент активности) соответствующего комплекса циркония в бензоле не зависит от концентрации ТТА при условии, что $\mathfrak{A} \leqslant 8 \cdot 10^{-2}$ *М*. Поэтому кажется вполне удовлетворительным предположение, что коэффициенты активности ТТА и его комплексов с четырехвалентными металлами в бензоле остаются постоянными в растворах, если $\mathfrak{A} < 10^{-2}$ *М*. Коэффициенты активности в бензоле можно также считать постоянными во всей серии измерений, если концентрация ТТА в органической фазе заметно не изменяется. Хотя выполнено мало работ по коэффициентам активности других органических экстрагентов, часто оказывалось, что отношение общих концентраций центральной группы в каждой из фаз зависит только от концентрации свободного лиганда

в водной фазе и не зависит от общих концентраций групп A и B. Эти результаты можно было бы получить, только если коэффициенты активности в обеих фазах остаются постоянными.

При изучении слабых неорганических комплексов часто приходится сильно изменять концентрацию свободного лиганда в водной фазе. Если лиганд сам по себе распределяется между

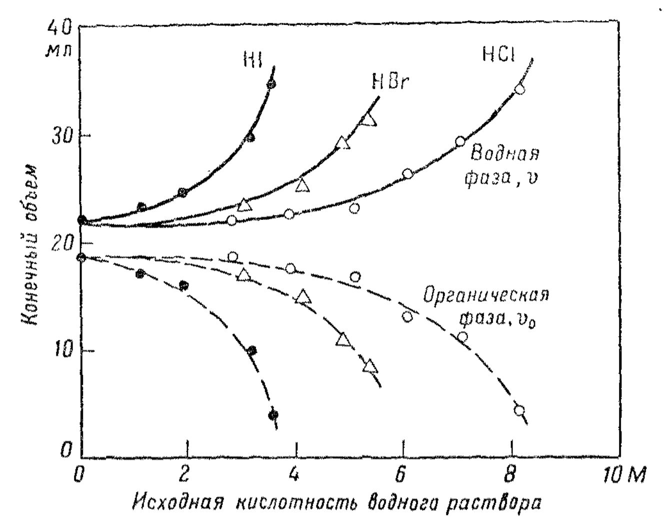



Рис. 51. Объемы фаз, полученные после достижения равновесия при встряхивании 20 *мл* диэтилового эфира с 20 *мл* галогеноводородной кислоты [39].

двумя фазами, то его концентрация в органической фазе может изменяться очень сильно. Кроме того, в некоторых системах эти изменения концентрации лиганда в каждой фазе приводят к изменениям в составе растворителей (см. рис. 51) и слишком большим изменениям в коэффициентах активности. Изменения объема, которые имеют место при установлении равновесия, можно свести к минимуму, если фазы предварительно насытить друг другом. Эту меру предосторожности всегда следует выполнять, независимо от типа исследуемой системы.

## Б. Экспериментальное определение коэффициента распределения

Если обе фазы можно проанализировать на общее содержание центральной группы, то значение $q_B$ можно рассчитать непосредственно из уравнения (10-1). Предполагая 100%-ный ба-

ланс, находим, что значения $B$ и $B_o$ связаны с общим числом молей $M_B$ частиц B в системе выражением

$$M_B = B_o v_o + Bv, \tag{10-7}$$

где $v_o$ и $v$ — объемы (в *л*) фаз при равновесии. Тогда из уравнений (10-1) и (10-7) получаем

$$q_B = \frac{M_B/B - v}{v_o} = \frac{v}{M_B/B_o - v_o}. \tag{10-8}$$

Практически эксперименты часто организуют так, чтобы объем $v$ водного раствора, содержащего первоначально все количество центральной группы, приводился в равновесие с равным объемом органического растворителя, содержащего лиганд. В таких случаях начальная общая концентрация $B_i$ центральной группы в водной фазе определяется выражением

$$B_i = B_o + B = \frac{M_B}{v}. \tag{10-9}$$

Тогда уравнение (10-8) можно упростить:

$$q_B = \frac{B_i - B}{B} = \frac{B_o}{B_i - B_o}. \tag{10-10}$$

Следовательно, используя уравнения (10-8) и (10-10), можно рассчитать значение $q_B$ из измеренных $B$ или $B_o$ при условии, что $M_B$, $v$ и $v_0$ известны. Однако если возможно, то следует определять как $B$, так и $B_o$, чтобы баланс масс можно было контролировать подстановкой в уравнение (10-7). В этом случае коэффициент распределения можно рассчитать по уравнению (10-1).

Определение коэффициента распределения, конечно, требует чистых образцов одной или двух фаз, не содержащих примеси другой фазы. Часто фазы полностью разделяются при стоянии, но эмульсии можно более быстро разрушить центрифугированием. После того как фазы полностью разделены, из каждой можно отобрать чистую пробу для определения.

В принципе можно использовать любой метод анализа для определения $B$ и $B_o$. Хотя для определения $q_B$ комплексов металлов применялись гравиметрический [22, 68], объемный [35, 51], спектрофотометрический [22, 68], флюориметрический [22, 68] методы, наиболее обычным методом определения является радиометрический анализ. Он применим только к системам, содержащим следовые концентрации ионов металлов, при условии, что доступны соответствующие радиоизотопы. В таких

случаях $A \gg B$ и расчет концентрации свободного лиганда значительно упрощается (см. гл. 10, разд. 1, В).

Значения $B$ и $B_0$ можно определить измерением радиоактивности твердых или жидких проб из каждой фазы. Необходимо избегать потерь радиоактивности, например, вследствие улетучивания или разбрызгивания в процессе выпаривания при изготовлении твердого образца. Так как необходимо вводить трудоемкие поправки на самопоглощение, если образец не «невесомый» [6], то непосредственное определение твердых образцов ограничено системами, содержащими низкие концентрации солей или других нелетучих веществ. Однако иногда возможно количественно перевести радиоактивность из одной или из обеих фаз в легко испаряющийся растворитель, например в водный раствор азотной кислоты [81] или в органический растворитель [78].

Обычно быстрее и удобнее определять жидкие образцы, используя, например, сцинтилляционные счетчики или трубки Гейгера — Мюллера. Если определена активность γ-излучения в каждой из фаз, то коэффициент распределения можно найти непосредственно как отношение двух скоростей счета. Однако при определении активности чистого β-излучателя с помощью сцинтилляционного счетчика или β- и γ-излучателей с помощью счетчика Гейгера — Мюллера возникает проблема введения поправок на различие в поглощении излучения двумя растворителями. Для этого используют несколько вариантов.

1. Ридберг [62] определяет *кажущийся коэффициент распределения* формы В как

$$q'_B = \frac{\mathbf{R}'_o}{\mathbf{R}'}, \tag{10-11}$$

где $\mathbf{R}'_0$ и $\mathbf{R}'$ — скорости счета (скорректированные на фон, распад, мертвое время) для аликвотных долей органической и водной фаз. Если истинный коэффициент распределения, определяемый как

$$q_B = \frac{\mathbf{R}_o}{\mathbf{R}} = \frac{q'_B}{\lambda}, \tag{10-12}$$

можно найти из скорости счета $\mathbf{R}_o$ и $\mathbf{R}$ невесомых твердых остатков из двух фаз, то можно рассчитать поправку на поглощение $\lambda = q'_B/q_B$ для данных изотопов, данной пары несмешивающихся растворителей и счетчика Гейгера. После определения $\lambda$ можно рассчитать любое значение $q_B$ из измеренных значений $q'_B$ при условии, что состав обеих фаз остается достаточно неизменным в серии опытов.

2. Несколько подобный подход предложил Дирссен [18], определяя кажущийся коэффициент распределения ($q_B'$) и поправку на поглощение $\lambda$ жидкостным счетом обеих фаз. Если водный раствор, содержащий радиоактивный изотоп, приводится в равновесие с равным объемом органического растворителя, то истинный коэффициент распределения получают из соотношения

$$q_B = \frac{R_i' - R'}{R'}, \qquad (10\text{-}13)$$

где $R_i'$ — скорость счета аликвотной доли исходного раствора [ср. уравнение (10-10)]. Предполагается, что баланс масс составляет 100% и что состав водной среды не изменяется при установлении равновесия. Таким образом, значение $\lambda$ рассчитывается из выражения

$$\lambda = \frac{R_o'}{R_i' - R'}. \qquad (10\text{-}14)$$

И наоборот, если вся радиоактивность первоначально присутствует в органической фазе, тогда при равных объемах фаз

$$q_B = \frac{R_o'}{R_i' - R_o'} \qquad (10\text{-}15)$$

и

$$\lambda = \frac{R_i' - R_o'}{R'}. \qquad (10\text{-}16)$$

Если значение $\lambda$ для данного радиоизотопа и данной пары растворителей определено, то значение $q_B$ можно рассчитать из измерений $R_o'$ и $R'$, как описано выше [18]. Однако практически более удобно измерять $R_i'$, $R_o'$ и $R'$ для каждого эксперимента и рассчитывать значения $q_B$ и $\lambda$ из уравнений (10-13) или (10-15) и (10-14) или (10-16) соответственно. Тогда стандартное отклонение от среднего значения $\lambda$ является мерой полного баланса масс [60]. Постоянное значение $\lambda$ получают только в том случае, если состав каждой фазы остается постоянным в условиях опыта. Так как $\lambda$ является мерой отношения количества излучения, поглощенного в водной фазе, к количеству излучения, поглощенному в органической фазе, то $\lambda$ будет больше единицы, если водная фаза имеет большую плотность, чем органическая, и наоборот.

3. Ряд исследователей сравнивали измерения радиоактивности в разных фазах посредством эмпирических графических

зависимостей плотности растворов от скорости счета на единицу концентрации. Для каждого счетчика Гейгера — Мюллера нужно приготовлять свою калибровочную кривую. Графики такого типа успешно использовались для чистых β-излучателей, таких, как таллий, и особенно они полезны в тех случаях, когда состав одной или обеих фаз заметно изменяется во время измерений [39]. Однако этот метод менее удовлетворителен для γ-излучателей, для которых скорость счета зависит как от плотности электронов, так и от среднего атомного номера растворителя. Таким образом, в общем случае этот метод нельзя рекомендовать [39, 62].

Как и в случае твердых образцов, предпочтительно не определять фазы непосредственно, а количественно переносить радиоактивность из каждой фазы во вспомогательный растворитель. Если окончательные растворы имеют одинаковый состав, то скорости счета жидких образцов каждого из них сравнимы непосредственно и нет необходимости вводить поправочный член (например, λ). Ирвинг и Россотти [39] использовали эту технику для изучения экстракции галогенидов галлия и индия в эфир. Они получили баланс масс 99,5±4,8%. Хотя эта техника требует большей затраты времени, чем другие методы жидкостного счета с использованием счетчиков Гейгера — Мюллера, она более точна и ее можно рекомендовать для систем, в которых возможен количественный перенос радиоактивности из одного раствора в другой.

Если константы устойчивости рассчитывают из данных по распределению, то, конечно, существенно, чтобы экспериментальные значения коэффициента распределения действительно относились к равновесным системам. Фазы можно разделять через различное время контактирования; коэффициент распределения можно найти из двух различных экспериментов: в одном случае вся радиоактивность первоначально находится в водной фазе, а в другом — в органической. Если достигнуто истинное равновесие, то значение $q_B$ не должно зависеть от времени контакта фаз и исходного состояния системы. Часто равновесие достигается за несколько минут для систем комплексов с неорганическими лигандами, но оно может устанавливаться и до 24 *час* для распределения некоторых хелатов металлов [41].

### В. Определение концентрации свободного лиганда

В некоторых системах, изучавшихся методом экстракции, концентрация свободного лиганда в водной фазе могла быть измерена непосредственно. Например, при изучении ряда ком-

плексов ионов водорода A, HA, $H_2A$, ... концентрацию водородных ионов определяют потенциометрически, используя водородный, стеклянный или хингидронный электроды (см. гл. 7). Аналогично концентрацию свободного лиганда для системы галогенидных комплексов металла, в принципе, можно было бы определить с помощью электрода на основе галогенида серебра. Однако прямое определение концентрации свободного лиганда обычно невозможно для систем комплексов иона металла с органическими лигандами, такими, как оксихинолинат- или ацетилацетонат-ионы, которые являются сопряженными основаниями слабых кислот.

В таких случаях значение $a$ можно рассчитать из концентрации ионов водорода в водной фазе. С другой стороны, если комплексообразованием между лигандом и протонами можно пренебречь, то концентрацию свободного лиганда рассчитывают из общей концентрации лиганда в водной фазе.

В любой системе двух несмешивающихся жидкостей общее количество молей $M_A$ лиганда A определяется уравнением

$$M_A = A_o v_o + A v. \tag{10-17}$$

Так как

$$A_o = c\,[BA_c]_o + [H_{c'}A]_o \tag{10-18}$$

и

$$A = a + \sum_1^N n\,[BA_n] + \sum_1^J [H_jA], \tag{10-19}$$

где $BA_c$ и $H_{c'}A$ — незаряженные формы, то из уравнения (10-17) следует

$$M_A = v_o\,(c\,[BA_c]_o + [H_{c'}A]_o) + v\left(a + \sum_1^N n\,[BA_n] + \sum_1^J [H_jA]\right). \tag{10-20}$$

В системах, содержащих следовые концентрации группы B, члены $v_o c[BA_c]_o$ и $v\sum_1^N n\,[BA_n]$ обычно пренебрежимо малы по сравнению с общей массой присутствующего лиганда. Тогда уравнение (10-20) можно упростить:

$$M_A = v_o\,[H_{c'}A]_o + v\sum_0^J [H_jA] = v_o \mathscr{P}_{c'} \beta_c^H a h^{c'} + v\sum_0^J \beta_j^H a h^j, \tag{10-21}$$

где

$$a = \frac{M_A}{v_o \mathscr{P}_{c'} \beta_c^H h^{c'} + v\sum_0^J \beta_j^H h^j}. \tag{10-22}$$

Таким обазом, если концентрация ионов водорода измерена, то концентрацию свободного лиганда можно рассчитать из уравнения (10-22) при условии, что известны величины $M_A$, $v_o$ и $v$ и что ранее определены значения константы распределения $\mathscr{P}_{c'}$ форм $H_{c'}A$ и констант устойчивости $\beta_j^H$.

В системах, в которых не выполяется предположение

$$v_o c\,[BA_c]_o + v\sum_0^N n\,[BA_n] \ll M_A,$$

концентрацию свободного лиганда нужно находить последовательным приближением. Предварительное значение $a$ можно найти из уравнения (10-22) и затем использовать для расчета приближенных величин $\beta_n$. Предварительные значения $\sum_0^N n\,[BA_n]$ рассчитываются из соотношения

$$\sum_0^N n\,[BA_n] = \frac{B\sum_0^N n\beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n}, \tag{10-23}$$

и, используя также $[BA_c]_o = B_o$, по уравнению (10-20) находят лучшие значения $a$. Величины $\beta_n$ и $a$ улучшают таким способом до тех пор, пока не получат совпадающие результаты.

Уравнение (10-22) на практике обычно значительно упрощается. Например, часто опыты ставят таким образом, что $M_B \ll M_A$ и $v = v_o$. Если лиганд является однозарядным анионом (например, ацетилацетонат-ионом), который может взаимодействовать только с одним протоном, то концентрация свободного лиганда определяется выражением

$$a = \frac{M_A}{v\left[\beta_1^H h\,(\mathscr{P}_{1'} + 1) + 1\right]}. \tag{10-24}$$

Кроме того, если найдено, что $\mathscr{P}_{1'} \gg 1$, то концентрация НА в водной фазе пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией НА в органической фазе и

$$a = \frac{M_A}{v\left(\beta_1^H \mathscr{P}_{1'} h + 1\right)}. \tag{10-25}$$

В системе хлороформ — вода $\mathscr{P}_{1'} \gg 1$ для ряда моноосновных комплексообразующих лигандов, таких, как купферрон [18], 1-нитрозо-2-нафтол [24] и 2-нитрозо-1-нафтол [24], а также для некоторых производных 8-оксихинолина [18, 21, 25]. Уравнение

(10-25) можно также использовать для расчета свободных концентраций производных двухосновных лигандов при условии, что концентрация ионов водорода такая низкая, что катион $H_2A^+$ в заметных концентрациях не образуется, т. е. $(\beta_1^H \mathscr{P}_{1'} h + 1) \gg \beta_2^H h^2$. Если уравнение (10-25) применимо, нет необходимости определять каждую из величин $\beta_1^H$ и $\mathscr{P}_{1'}$, если можно надежно определить их произведение $\beta_1^H \mathscr{P}_{1'}$ (например, методом двухфазного титрования по Дирссену [17]; см. гл. 10, разд. 1, Д). Кроме того, при таких высоких кислотностях, когда $\beta_1^H \mathscr{P}_{1'} h \gg 1$, основная масса лиганда находится в органической фазе и уравнение (10-25) переходит в

$$a = \frac{M_A}{v\beta_1^H \mathscr{P}_{1'} h} = \frac{[HA]_o}{\beta_1^H \mathscr{P}_{1'} h}.$$

В еще более простом случае, когда $\beta_1^H h(\mathscr{P}_{1'} + 1) \ll 1$, ни одна из форм HA не существует ни в одной из фаз и уравнение (10-24) переходит в

$$a = \frac{M_A}{v}. \qquad (10\text{-}26)$$

Таким образом, если весь лиганд первоначально присутствует в водной фазе, то равновесная концентрация свободного лиганда равна общей исходной концентрации опять-таки при условии, что $M_A \gg M_B$ и $v = v_o$. Уравнение (10-26) можно применить к ряду систем, в которых лиганд является сопряженным основанием сильной кислоты, крайне слабо экстрагирующейся в рабочей концентрационной области.

Если возможно определить общую концентрацию лиганда в водной фазе, то концентрацию свободного лиганда можно рассчитать из уравнения (10-19). При этом не требуется знать константы распределения. Если обе серии комплексов $BA_n$ и $H_jA$ образуются в заметных концентрациях, то следует ввести соответствующие константы $\beta_n$ и $\beta_j^H$. Первую можно получить методом последовательных приближений аналогично способу, описанному на стр. 256. Однако, если применяются следовые концентрации ионов металла, $M_A \gg M_B$ и

$$a = \frac{A}{\sum_0^J \beta_j^H h^j}. \qquad (10\text{-}27)$$

Наоборот, если A является сопряженным основанием сильной кислоты, которая полностью диссоциирует в водной фазе, то

$$a = A - \sum_{0}^{N} n\,[BA_n]. \qquad (10\text{-}28)$$

Когда B присутствует в следовых концентрациях, $a = A$ и, следовательно, концентрация свободного лиганда равна общей концентрации лиганда в водной фазе.

## Г. Расчет констант устойчивости

В системах простых моноядерных комплексов, в которых распределяется только одна форма $BA_c$, коэффициент распределения группы B прямо пропорционален значению $\alpha_c$ [см. уравнение (10-3)]. Поэтому методы расчета констант устойчивости из данных $q_B$, $a$ аналогичны методам расчета из данных $\alpha_c$, $a$, но иногда осложняются из-за дополнительного параметра $\mathscr{P}_c$.

Если эксперименты по распределению выполняются в области концентраций свободного лиганда, где $\alpha_c = 1$ (т. е. где вся центральная группа в водной фазе находится в форме $BA_c$), коэффициент распределения равен константе распределения $\mathscr{P}_c$. Тогда измерения $q_B$ можно непосредственно перевести в значения $\alpha_c$ и определить константы устойчивости одним из методов, рассмотренных в гл. 5 (например, методом подбора и совмещения кривых). Такой способ рассмотрения использовал Шеррилл в 1903 г. для определения значений отношения $\beta_4/\beta_2$ галогенидов ртути(II) [71]. Морзе [54] применил подобный метод для расчета $\beta_2/\beta_1^2$ галогенидов ртути(II) из измерений коэффициента их распределения между толуолом и водными растворами нитрата ртути(II). Обработку данных можно значительно упростить для систем, в которых образуется только один комплекс и соответствующая константа распределения $\mathscr{P}_c \gg 1$. Тогда если распределяется форма BA, то

$$-\lg \mathscr{P}_1 = \lg \beta_1 + \lg a_0,$$

где $a_0$ — концентрация свободного лиганда, при которой $\lg q_B = 0$. Это соотношение применялось для определения констант диссоциации ряда моноосновных кислот, таких, как дитизон [37] и замещенные фенолы [30, 31, 57], для которых константы распределения известны. Аналогичное выражение

$$\lg \mathscr{P}_0 = \lg \beta_1 + \lg a_0$$

использовалось для изучения систем амин — протон, в которых распределяется сама центральная группа [7].

Так как не всегда возможно непосредственно измерить значение константы распределения, то был разработан ряд методов расчета констант устойчивости из данных по распределению.

*Решение системы уравнений.* Уравнения типа (10-3) можно легко решить [67а, 68а] с помощью быстродействующей вычислительной машины (ср. стр. 109).

*Дифференцирование функции* $\lg q_B(\lg a)$. Из уравнения (10-4) следует

$$\frac{d \lg q_B}{d \lg a} = c - \bar{n}. \quad (10\text{-}29)$$

Так как можно предположить, что распределяется только незаряженная форма, то значение $c$ известно из зарядов центральной группы и лиганда при условии, что смешанные комплексы не образуются. С другой стороны, значение $c$ можно найти из предельного значения отношения $d \lg q_B / d \lg a$ при очень низкой концентрации свободного лиганда:

$$\lim_{a \to 0} \frac{d \lg q_B}{d \lg a} = c. \quad (10\text{-}30)$$

Когда $c$ известно, графическим дифференцированием функции $\lg q_B(\lg a)$ находят $\bar{n}$ (ср. стр. 62), а константы устойчивости находят из функции $\bar{n}(a)$ одним из стандартных методов (гл. 5). При этом не требуется знания константы распределения $\mathscr{P}_c$. Этот метод был успешно применен Ридбергом [67] для определения констант устойчивости ацетилацетонатов металлов, но им следует пользоваться с осторожностью, так как графическое дифференцирование функций связано с понижением точности.

*Последовательная экстраполяция.* Из уравнения (10-3) получаем

$$\frac{a^c}{q_B} = \frac{1}{\mathscr{P}_c \beta_c} \left( 1 + \beta_1 a + \sum_{2}^{N} \beta_n a^n \right), \quad (10\text{-}31)$$

и если $c$ известно, то экстраполяцией функции $a^c q_B^{-1}(a)$ к нулевой концентрации свободного лиганда находят $\frac{1}{\mathscr{P}_c \beta_c}$. Затем можно рассчитать функцию

$$\frac{a^c q_B^{-1} - (\mathscr{P}_c \beta_c)^{-1}}{a} = \frac{1}{\mathscr{P}_c \beta_c} \left( \beta_1 + \beta_2 a + \sum_{3}^{N} \beta_n a^{n-1} \right) \quad (10\text{-}32)$$

и, экстраполируя ее к $a=0$, найти значение $\beta_1/\mathscr{P}_c\beta_c$. Значения $\beta_n/\mathscr{P}_c\beta_c$ для более высоких $n$ получают экстраполяцией аналогичных функций к $a=0$. Когда получены величины $\beta_n/\mathscr{P}_c\beta_c$ для всех $n$ от 0 до $N$ включительно, можно рассчитать значения констант устойчивости и константы распределения. Если распределяется первый комплекс и если высшие формы не образуются в растворе, то значения $1/\mathscr{P}_1$ и $1/\mathscr{P}_1\beta_1$ можно найти из наклона линейной зависимости $a/q_B$ от $a$ и пересечения ее с осью (ср. [38]).

С другой стороны, уравнение (10-31) можно представить в виде

$$\frac{a^{c-N}}{q_B}=\frac{1}{\mathscr{P}_c\beta_c}\left(\beta_N+\beta_{N-1}a^{-1}+\sum_0^{N-2}\beta_n a^{n-N}\right) \qquad (10\text{-}33)$$

и величину $\beta_N/\mathscr{P}_c\beta_c$ находят экстраполяцией функции $a^{c-N}q_B^{-1}(a^{-1})$ к $a^{-1}=0$.

Точно так же, поскольку

$$\left(\frac{a^{c-N}}{q_B}-\frac{\beta_N}{\mathscr{P}_c\beta_c}\right)a=\frac{1}{\mathscr{P}_c\beta_c}\left(\beta_{N-1}+\beta_{N-2}a^{-1}+\sum_0^{N-3}\beta_n a^{n+1-N}\right), \qquad (10\text{-}34)$$

то $\beta_{N-1}/\mathscr{P}_c\beta_c$ по-прежнему находится экстраполяцией к $a^{-1}=0$ зависимости, выраженной левой частью уравнения (10-34). Аналогично находятся члены $\beta_n/\mathscr{P}_c\beta_c$ для меньших значений $n$.

Несколько проще обработка для случая, когда распределяется наивысший комплекс $BA_N$. Тогда $c=N$ и уравнение (10-33) переходит в

$$\frac{1}{q_B}=\frac{1}{\mathscr{P}_N}\left(1+\frac{\beta_{N-1}}{\beta_N}a^{-1}+\sum_0^{N-2}\frac{\beta_n}{\beta_N}a^{n-N}\right). \qquad (10\text{-}35)$$

Таким образом, $1/\mathscr{P}_N$ находится непосредственно экстраполяцией функции $q_B^{-1}(a^{-1})$ к $a^{-1}=0$. Ридберг [61] использовал этот метод для расчета констант устойчивости комплексов тория с ацетилацетоном; зависимость $1/q_B$ от $1/a$ для этой системы показана на рис. 52, *а*. Так как $c=N=4$, то пересечение с осью $1/q_B$ дает $1/\mathscr{P}_4$, а наклон кривой при $a^{-1}=0$ равен $\beta_3/\mathscr{P}_4\beta_4$. Когда $\mathscr{P}_N$ определено, можно рассчитать функцию

$$\frac{q_B}{\mathscr{P}_N}=\alpha_N=\frac{\beta_N a^N}{\sum\limits_0^N\beta_n a^n} \qquad (10\text{-}36)$$

и значения констант устойчивости находят одним из методов, описанных в гл. 5. Например, рис. 52, *б* показывает зависимости Ридберга [61] $(\mathscr{P}_4 q_B^{-1} - 1)\, a$ от $a^{-1}$ для системы торий — ацетилацетон. Так как из уравнения (10-35) следует, что

$$\left(\frac{\mathscr{P}_4}{q_B} - 1\right) a = \frac{1}{\beta_N}\left(\beta_{N-1} + \beta_{N-2}a^{-1} + \sum_{0}^{N-3} \beta_n a^{n-N+1}\right), \qquad (10\text{-}37)$$

пересечение с осью ординат дает $\beta_{N-1}/\beta_N$, а предельный наклон при $a^{-1}=0$ дает $\beta_{N-2}/\beta_N$.

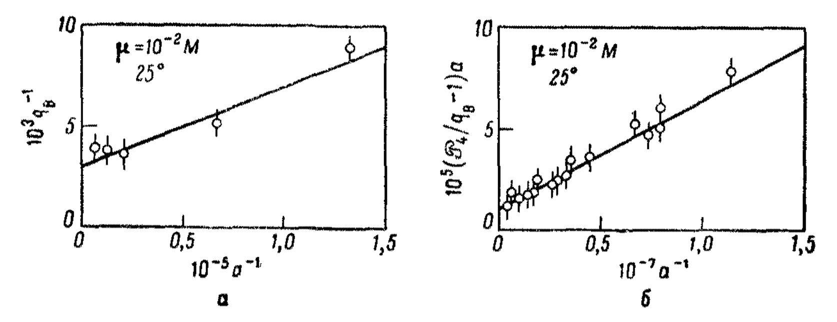



Рис. 52. Распределение ацетилацетоната тория между бензолом и водным раствором. Зависимости от $a^{-1}$ [61].

*а* — $1/q_B$; *б* — $(\mathscr{P}_4/q_B - 1)\, a$.

Методы, приведенные выше, полностью аналогичны методу Ледена (гл. 5, разд. 4, В) для расчета констант устойчивости из данных $\alpha_0$, *a* последовательной экстраполяцией. Как обсуждалось в разд. 4, В гл. 5, значения констант следует, если возможно, находить из графических зависимостей подходящих функций от *a* или $a^{-1}$, а затем, если необходимо, улучшать методом последовательных приближений.

*Приближение двух параметров Дирссена и Силлена.* Иногда данные по распределению можно описать строго или приближенно константами распределения $\mathscr{P}_c$ и двумя параметрами, связанными с константами устойчивости. Например, Дирссен и Силлен [26] предположили, что отношение ступенчатых констант устойчивости

$$R^2 = \frac{K_n}{K_{n+1}} = \frac{\beta_n^2}{\beta_{n-1}\beta_{n+1}}, \qquad n \geqslant 1$$

приближенно не зависит от *n*.

Тогда из уравнений (5-72) и (10-3) следует, что

$$q_B = \frac{\mathscr{P}_c R^{c(N-c)} \beta_N^{c/N} a^c}{\sum_0^N R^{n(N-n)} \beta_N^{n/N} a^n} \tag{10-38}$$

или

$$\mathbf{q}_B = \frac{R^{c(N-c)} \mathbf{a}^c}{\sum_0^N R^{n(N-n)} \mathbf{a}^n}, \tag{10-39}$$

где нормализованные параметры $\mathbf{q}_B$ и $\mathbf{a}$ определяются выражениями

$$\mathbf{q}_B = \frac{q_B}{\mathscr{P}_c} \qquad \text{и} \qquad \mathbf{a} = \beta_N^{1/N} a.$$

Затем экспериментальную кривую $\lg q_B(\lg a)$ сравнивают с семейством теоретических кривых $\lg \mathbf{q}_B(\lg \mathbf{a})_R$, рассчитанных из уравнения (10-39), используя соответствующие значения $c$ и $N$ и ряд различных значений параметра $R$. Значения $\mathscr{P}_c$ и $\beta_N$ получают из экспериментальной точки $(\lg \mathscr{P}_c, -N^{-1} \lg \beta_N)$, которая совпадает с началом координат семейства теоретических кривых при наилучшем совмещении. Максимальные пределы ошибок в значениях $\lg \mathscr{P}_c$ и $\lg \beta_N$ получают из допустимых вертикального и горизонтального смещений начала координат семейства. Точным значением $R$ является то, которое использовано для расчета теоретической кривой, имеющей одинаковую форму с экспериментальной функцией.

Если в экспериментальных данных наблюдается не очень большой разброс, то приближенное значение $R$ можно найти методом подбора и совмещения кривых и затем рассчитать более точное значение из свойств кривой. Метод, описанный ниже, применим к любой системе, независимо от того, является ли $BA_c$ высшим комплексом или нет.

Согласно уравнению (10-38), две асимптоты экспериментальной зависимости $\lg q_B$ от $\lg a$ равны

$$\lim_{a \to 0} \lg q_B = \lg \mathscr{P}_c + c(N-c) \lg R + c \lg a + \frac{c}{N} \lg \beta_N, \tag{10-40}$$

$$\lim_{a \to \infty} \lg q_B = \lg \mathscr{P}_c + c(N-c) \lg R + (c-N) \lg a + \frac{c-N}{N} \lg \beta_N. \tag{10-41}$$

Координаты точек пересечения этих двух прямых равны

$$\lg (q'_B)_0 = \lg \mathscr{P}_c + c(N-c) \lg R,$$

$$\lg a_0 = -\frac{1}{N} \lg \beta_N.$$

Экспериментальное значение $\lg q_B$, соответствующее точке $\lg a_0$, определяется выражением

$$\lg (q_B)_0 = \lg \mathscr{P}_c + c(N-c)\lg R - \lg \sum_{0}^{N} R^{n(N-n)}, \qquad (10\text{-}42)$$

откуда вертикальное расстояние от точки пересечения асимптот до экспериментальной кривой равно

$$\Delta = \lg (q'_B)_0 - \lg (q_B)_0 = \lg \sum_{0}^{N} R^{n(N-n)}. \qquad (10\text{-}43)$$

Форма уравнения (10-43) для различных значений $N$ показана в табл. 10-1.

*Таблица 10-1*

**Соотношение между $\Delta$ и $R$ по уравнению (10-43)**

| $N$ | $\Delta$ |
|---|---|
| 1 | $\lg 2$ |
| 2 | $\lg (2+R)$ |
| 3 | $\lg (2+2R^2)$ |
| 4 | $\lg (2+2R^3+R^4)$ |
| 5 | $\lg (2+2R^4+2R^6)$ |
| 6 | $\lg (2+2R^5+2R^8+R^9)$ |

Искомое значение $R$, соответствующее измеренному значению $\Delta$, удобно находить из графика $\Delta(R)$, изображенного в большом масштабе для соответствующего значения $N$. Этот метод расчета $R$ в основном такой же, как и описанный Дирссеном и Силленом для систем с $0<c<N$. Однако он в равной мере применим в случаях $c=0$ или $c=N$ и при распределении свободной центральной группы или высшего комплекса (например, в серии en, en$H^+$, en$H_2^{2+}$). На рис. 53 представлены данные, полученные при экстракции 1-нитрозо-2-нафтолата тория в хлороформ и метилизобутилкетон [24]. В этой системе $c=N=4$ и эксперименты можно удовлетворительно объяснить двумя параметрами

$$\beta_4^{\frac{1}{4}} = 10^{8,50} \qquad \text{и} \qquad R = 10^{0,7}$$

В системах с $0<c<N$ экстрагирующаяся форма $BA_c$ иногда существует в очень широкой области концентрации свободного

лиганда. В таких случаях комплексы $BA_n$ для области $n \leqslant c$ можно рассматривать независимо от комплексов в области $n > c$. Таким образом, можно определить значения константы распределения $\mathscr{P}_c$, константы устойчивости $\beta_c$ и параметра $R$ в

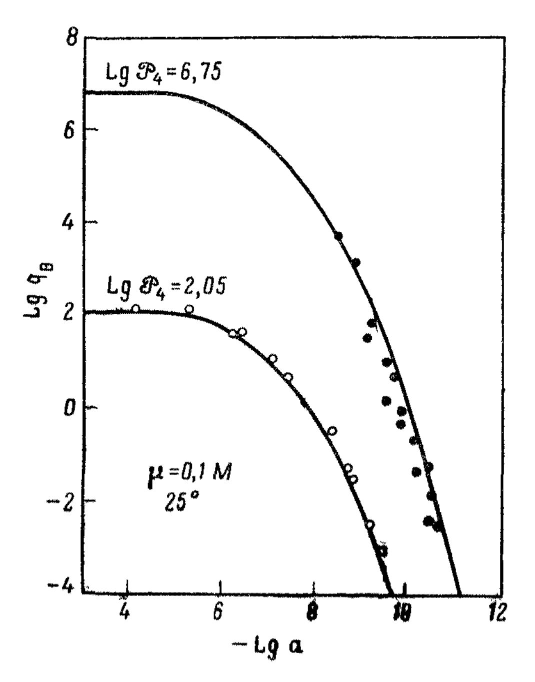



Рис. 53. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg a$ для экстракции 1-нитрозо-2-нафтолата тория из водных растворов. Кривые рассчитаны по уравнению (10-39) для $^1/_4 \lg \beta_4 = 8{,}5$; $\lg R = 0{,}7$; значения $\mathscr{P}_4$ даны на рисунке [24].

● — экстракция хлороформом; ○ экстракция метилизобутилкетоном.

области наиболее низких концентраций свободного лиганда, где образуется наивысший комплекс $BA_c$; величины

$$\mathrm{q}_B = \frac{q_B}{\mathscr{P}_c} \qquad \text{и} \qquad \mathrm{a} = \beta_c^{1/c} a$$

используются в качестве нормализованных переменных. Образование высших комплексов $BA_{c+1}, \ldots, BA_N$ можно рассматривать как присоединение лигандов к центральной форме $BA_c$. Так как $BA_c$ является самым низшим из комплексов, присутствующих

при этих условиях, то уравнение (10-38) можно представить в виде

$$q_B = \frac{\mathscr{P}_c}{\sum_0^N R^{(n-c)(N-n)} (\beta_N/\beta_c)^{(n-c)/(N-c)} a^{(n-c)}}, \qquad (10\text{-}44)$$

где значение $R$ вовсе не обязательно должно быть равно значению $R$ при низших концентрациях лиганда.

Таким образом,

$$\mathrm{q}_B = \frac{1}{\sum_c^N R^{(n-c)(N-n)} \mathrm{a}^{(n-c)}}, \qquad (10\text{-}45)$$

где нормализованные переменные равны

$$\mathrm{q}_B = \frac{q_B}{\mathscr{P}_c} \qquad \text{и} \qquad \mathrm{a} = a \left(\frac{\beta_N}{\beta_c}\right)^{1/(N-c)}.$$

Затем можно получить значения $\beta_N/\beta_c$ и $R$ из графика экспериментальной зависимости $\lg \mathrm{q}_B$ от $\lg \mathrm{a}$. Так как значение $\beta_c$ известно из измерений в области более низких концентраций свободного лиганда, то можно рассчитать $\beta_N$. Кроме того, если предположение Дирссена и Силлена выполняется, то рассчитывают приближенные значения индивидуальных констант, используя параметр $R$.

В случае, когда образуется только один или два комплекса, обработка Дирссена и Силлена становится точной, а метод определения параметров устойчивости подбором и совмещением графической экспериментальной зависимости $\lg \mathrm{q}_B(\lg \mathrm{a})$ с нормализованными кривыми становится аналогичным методам, описанным в гл. 5 (разд. 1, В и 2, В) для обработки данных $\alpha_c$, $a$ в системах с $N=1$ и $N=2$. Метод дает точные значения констант также в тех системах, где экстрагирующаяся форма $BA_c$ существует в широком диапазоне концентраций свободного лиганда и когда $c \leqslant 2$ и $N - c \leqslant 2$. В таких случаях, по-видимому, этот метод является самым удовлетворительным для анализа измерений распределения, поскольку большое число данных можно рассмотреть одновременно и установить реальные пределы ошибок в полученных значениях констант. Если сосуществуют более чем три формы (B, BA, $BA_2$ или $BA_c$, $BA_{c+1}$, $BA_N$), то можно получить только приближенные значения констант. Из сравнительно точных данных часто можно получить более двух независимых параметров устойчивости (например, методом последовательной экстраполяции [67, 83]),

чего нельзя добиться при данных меньшей точности. Было найдено, что предположение Дирссена и Силлена о том, что $K_n/K_{n+1}$ постоянно, приближенно осуществляется в ряде систем [22] (см. рис. 53). Кроме того, их метод полезен для получения приближенных значений констант устойчивости из

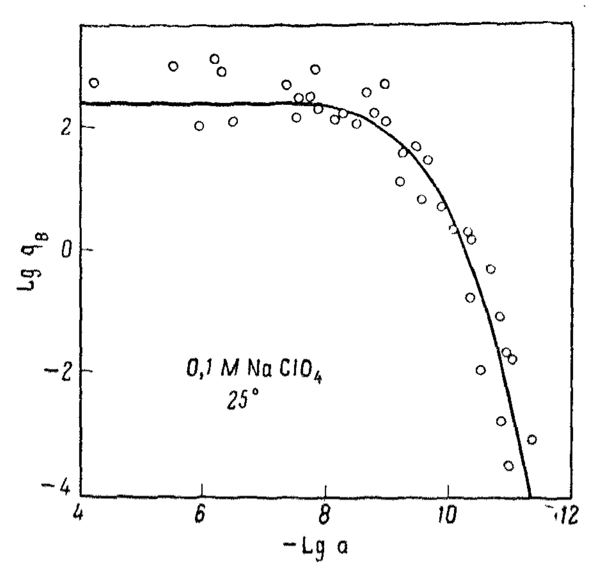



Рис. 54. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg a$ для распределения оксихинолината тория между хлороформом и водным раствором [18]. Сплошная кривая рассчитана по уравнению (10-39) для $\lg \mathscr{P}_4 = 2{,}39$, $^1/_4 \lg \beta_4 = 9{,}70$ и $\lg R = 0{,}25$.

менее точных данных, например из данных, приведенных на рис. 54.

*Соответственные растворы.* Так как $q_B$ является функцией одной переменной $a$, две системы, содержащие одинаковый органический растворитель и соответственные водные фазы, будут иметь одинаковый коэффициент распределения. Следовательно, наборы данных $(A, B)_a$, относящихся к водным растворам, в которых $A$ и $B$ изменяются, а $a$ является постоянной, можно получить интерполяцией зависимости $q_B(A)_B$ при постоянных значениях $q_B$, а затем решить их относительно $\bar{n}$ и $a$, как описано в разд. 2, А гл. 3. Однако, так как этот метод применим только в случае, если $a$ заметно отличается от $A$, его нельзя использовать для систем, содержащих следовые концентрации группы B. Кроме того, вычисление констант устойчи-

вости из данных по распределению при макроконцентрациях удовлетворительно, если можно показать, что коэффициенты активности в обеих фазах не изменяются при условиях эксперимента.

## Д. Вычисление констант распределения

Методы, описанные выше для анализа данных $q_B$, $a$, дают как константы устойчивости в водной фазе, так и константу распределения экстрагирующейся формы. Конечно, последнюю величину можно рассчитать непосредственно из любой пары значений ($q_B$, $a$), используя уравнение (10-3), при условии, что соответствующие константы устойчивости заранее определены. Кроме того, в случае распределения одной и той же серии комплексов между водной фазой и рядом органических растворителей и при отсутствии образования в водной фазе смешанных комплексов с органическим растворителем кривые распределения идут параллельно. Таким образом, если для одного растворителя определены значения коэффициента распределения в широком диапазоне концентраций свободного лиганда, то значение константы распределения для другого растворителя можно получить из измерений коэффициента распределения $q_B$ в очень узкой области $a$. Данные для второго растворителя просто экстраполируют параллельно кривой распределения (см. рис. 55); при этом нет необходимости знать значения констант устойчивости. Этот метод можно использовать для определения очень высоких коэффициентов распределения, которые трудно измерить непосредственно [63].

Если экспериментальные условия можно подобрать так, что ни в одной из фаз не образуются комплексы, иные, чем экстрагирующийся $BA_c$, то $\alpha_c=1$ и величину $\mathcal{P}_c$ можно получить непосредственно измерением коэффициента распределения $q_B$ [см. уравнение (10-3)]. Если константа распределения высокая, то иногда можно добиться большей аналитической точности, если объем органической фазы значительно меньше объема водной фазы, и наоборот.

Очень большие и очень малые значения констант распределения $\mathcal{P}_c$ удобно получать *обменной экстракцией* при условии опять-таки, что $\alpha_c=1$. В этом методе равновесная водная фаза (или аликвотная часть ее) реэкстрагируется чистым органическим растворителем, а равновесная органическая фаза встряхивается с новой порцией водного раствора. Затем водные фазы обмениваются и системы приводят в состояние равновесия. Процедура повторяется до тех пор, пока концентрация группы B

в обеих органических или обеих водных фазах не будут сравнимыми. Расчет константы распределения в этом случае описан Голумбиком и Уеллером [32] и Ирвингом и Беллом [37].

Высокие значения констант распределения кислот удобно определять *методом двухфазного* титрования по Дирссену [17].

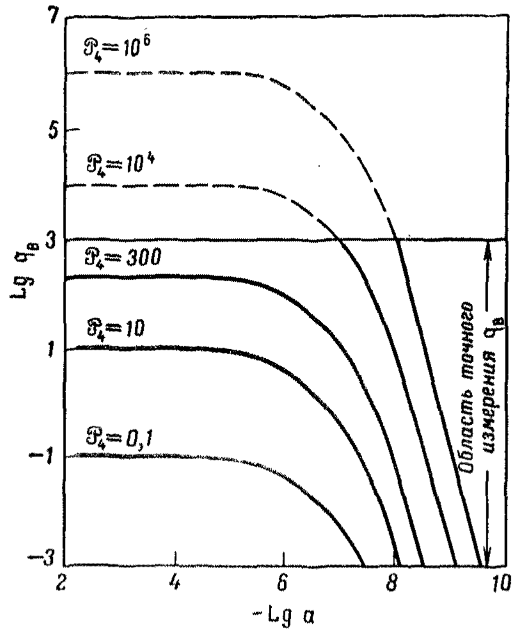



Рис. 55. Кривые распределения $\lg q_B$ ($\lg a$) между водным раствором и рядом органических растворителей для систем, в которых $c = N = 4$ [63].

Исходная смесь, состоящая из объема $v_i$ водного раствора, содержащего моноосновную кислоту HA с общей концентрацией $A_i$, и объема $v_o$ несмешивающегося органического растворителя, титруется объемом $v$ водного раствора щелочи. После установления равновесия в системе в водной фазе потенциометрически определяется концентрация водородных ионов. Общую концентрацию кислоты в органической фазе находят из выражения

$$[\mathrm{HA}]_o = \frac{A_i v_i - ([\mathrm{HA}] + a)(v_i + v)}{v_o} \qquad (10\text{-}46)$$

при условии, что ни в одной из фаз нет полимерных форм. Так как концентрация водородных ионов известна, то значение $a$

рассчитывают из соотношения электронейтральности. Затем [HA] находят из соотношения

$$[HA] = \beta_1^H ha$$

при условии, что константа устойчивости $\beta_1^H$ известна. Практически при большой константе распределения [HA] часто

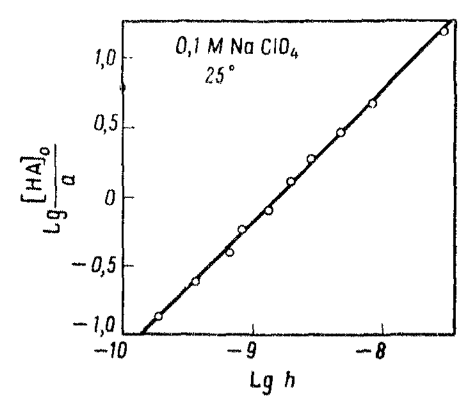



Рис. 56. Двухфазное титрование ацетилацетона в системе хлороформ — вода. Зависимость $\lg [HA]_o/a$ от $\lg h$ [64].

пренебрежимо мало по сравнению с $a$. Тогда из уравнения (10-46) рассчитывают $[HA]_o$, а затем находят произведение

$$\beta_1^H \mathscr{P}_1 = \frac{[HA]_o}{ha}. \qquad (10\text{-}47)$$

Величину $\lg \beta_1^H \mathscr{P}_1$ удобно находить из пересечения графика зависимости $\lg [HA]_o/a$ от $\lg h$ с осью (см. рис. 56). Этот метод использовался для изучения ряда моноосновных кислот [17, 19, 35, 64], а также для двухосновных кислот, у которых две ступени диссоциации сильно различаются по величине, например оксихинолин [17].

### Е. Применимость метода

Хотя измерения коэффициентов распределения редко бывают такими же точными, как потенциометрические определения концентрационных переменных, вероятно, они не менее удовлетворительны, чем измерения многих других физических свойств, таких, как растворимость или оптическая плотность.

Кроме того, если использовать радиометрический анализ, то при экстракции можно изучать поведение гораздо более низких концентраций центральной группы, чем при потенциометрии. Поэтому метод особенно полезен для исследований, проведение которых оказывается возможным лишь в очень разбавленных растворах, например вследствие полимеризации или

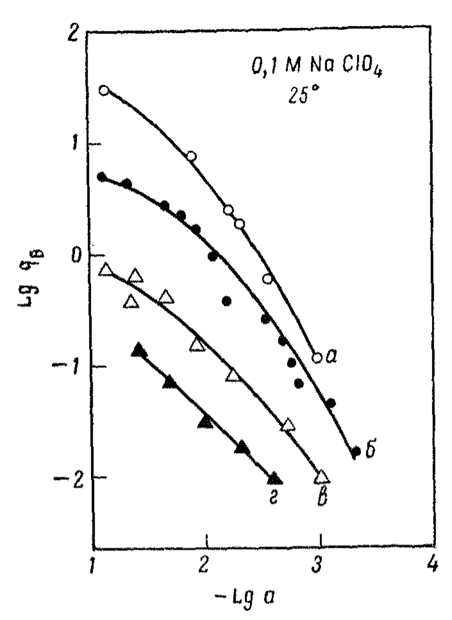



Рис. 57. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg a$ при распределении 8-оксихинолината стронция между хлороформом и водным раствором для различных исходных концентраций 8-оксихинолина (НА) в органической фазе [20].

*а* — 1,0 *М*; *б* — 0,5 *М*; *в* — 0,2 *М*; *г* — 0,1 *М*.

осаждения изучаемых форм при более высоких концентрациях. Если распределяется только один комплекс $BA_c$, то, кроме констант устойчивости, для точного описания системы требуется только один параметр $\mathscr{P}_c$. Поэтому экстракционные данные гораздо легче интерпретировать и они более надежны, чем, например, данные электропроводности, ионного обмена или спектрофотометрии, где несколько или даже все из присутствующих форм обусловливают измеряемое свойство и где следует вводить по крайней мере $(N+1)$ дополнительных параметров.

Не говоря о трудности контроля коэффициентов активности в органической фазе (см. гл. 10, разд. 1, А), главным недостат-

ком метода экстракции для изучения равновесий является возможность образования смешанных или полиядерных комплексов. Даже если эти формы нельзя обнаружить в водном растворе, они могут в значительных концентрациях присутствовать в органической фазе. В таких случаях первое и второе предположения (стр. 247) не выполняются и необходима более сложная обработка данных по распределению [15, 42, 59, 65, 69].

Если образуются смешанные моноядерные комплексы $H_jBA_n$ между $BA_n$ и протонами ($j>0$) или гидроксильными ионами

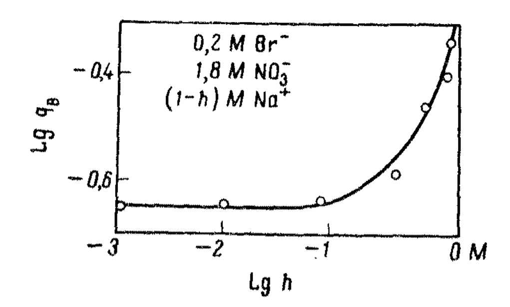



Рис. 58. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg h$ для распределения индия(III) между метилизобутилкетоном и водным раствором [40].

($j<0$), то коэффициент распределения должен быть функцией как $a$, так и $h$ (или обеих величин $a$ и [HA]) при условии, что одинаковые формы неполностью образуются в обеих фазах. Смешанные кислоты и гидроксокомплексы этого типа часто образуются с органическими и неорганическими лигандами. Примерами таких комплексов являются $H_2SrA_4$ (A=8-оксихинолинат) [20] и $HInBr_4$ [40], которые предпочтительно экстрагируются хлороформом и метилизобутилкетоном соответственно (см. рис. 57 и 58).

Смешанные комплексы $BA_nS_s$ могут образовываться между органическим растворителем S и $BA_n$ в водной фазе. В таких случаях соотношение

$$q_B \propto \alpha_c \quad (10\text{-}3)$$

уже не выполняется и кривые $\lg q_B$ ($\lg a$) для тех же систем B, A и ряда растворителей уже непараллельны [65]. На рис. 59 показаны зависимости $\lg q_B$ ($\lg a$) для системы ацетилацетоната тория. Так как кривые распределения для хлороформа и бензола почти параллельны, то образованием $BA_nS_s$ в водной фазе можно пренебречь. Однако форма зависимости для метилизобутилкетона совершенно отлична от двух первых и согла-

суется с образованием смешанных комплексов между B, A и S в водной фазе.

Если в одной из фаз образуются полиядерные комплексы, то $q_B$ должно быть функцией как $B$, так и $a$ при условии, что система не гомоядерная [42, 65]. Использование данных $q_B$, $B$

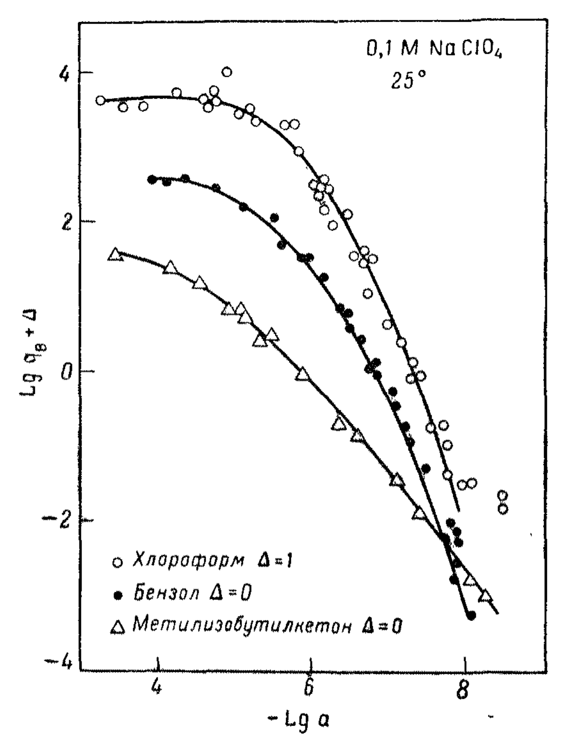



Рис. 59. Зависимость $\lg q_B$ от $\lg a$ при экстракции ацетилацетоната тория из водного раствора различными растворителями [66].

для определения констант ассоциации гидроксильных соединений в органических растворителях обсуждается в разд. 2, А гл. 16. Коэффициент распределения может также зависеть от $B$ и для моноядерной системы, если в органической фазе происходит ионная диссоциация [15, 69].

Таким образом, чтобы проверить справедливость уравнения (10-3), всегда следует определять функцию $\lg q_B$ $(\lg a)$, по крайней мере для двух растворителей и при использовании по

крайней мере двух значений $B$ и $A$ или $H$. Растворители следует выбирать так, чтобы значения $\mathscr{P}_c$ давали измеримые коэффициенты распределения в такой области концентрации свободного лиганда, где $0<\bar{n}<N$ (т. е. чтобы соблюдалось условие $10^{-3} \leqslant q_B \leqslant 10^3$ при работе с радиоизотопами). Кроме того, смешиваемость каждого из растворителей с водной фазой должна быть постоянна при условиях опыта.

Метод распределения является наиболее ценным для определения констант устойчивости комплексов металлов с органическими лигандами, такими, как 8-оксихинолинат-ион [22]. Такие системы крайне трудно изучать потенциометрическим методом в водной фазе, так как и органический реагент HA, и незаряженный комплекс металла $BA_c$ очень слабо растворимы в воде. Измеримые значения коэффициента распределения можно получить, используя такие органические растворители, как хлороформ и метилизобутилкетон, которые лишь незначительно смешиваются с водой. Кроме того, поскольку концентрацию свободного лиганда можно изменять в очень широком диапазоне без опасения вызвать большие изменения в составе ионной среды, есть основание предполагать, что коэффициенты активности в каждой фазе остаются постоянными. Конечно, метод распределения можно использовать также для определения констант устойчивости комплексов, которые умеренно растворимы в воде, например ацетилацетонаты металлов. Однако обычно растворимые комплексы более точно изучаются потенциометрическим методом, что более предпочтительно, за исключением случаев, когда необходимо использовать следовую концентрацию металла, например, чтобы сэкономить реагент или чтобы избежать образования полиядерных комплексов или гидроксокомплексов.

Изучение слабых комплексов, образующихся между ионом металла и большинством неорганических лигандов, часто осложняется трудностью перехода к высоким концентрациям свободного лиганда из-за возможного сильного изменения коэффициентов активности. Это изменение в составе водной фазы может снизить надежность констант устойчивости, определенных любым из методов. Это является одним из самых главных недостатков при изучении экстракционных равновесий, так как при изменении концентрации свободного лиганда может изменяться смешиваемость фаз, а следовательно, и коэффициенты активности в органической и водной фазах. Поэтому экстракцию растворителями не рекомендуется использовать как метод определения констант устойчивости очень слабых комплексов.

## 2. КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ

В то время как шведские исследователи совершенствовали экстракционный метод для определения констант устойчивости в системах, содержащих только один лиганд А, американские химики использовали эту технику для изучения конкурирующего комплексообразования в системах содержащих центральную группу и два лиганда А и $\mathfrak{A}$ (см. гл. 4, разд. 4).

### А. Методы расчета

Обычно изучают системы, в которых оба лиганда могут образовывать комплексы $BA_n$ и $B\mathfrak{A}_c$ в водной фазе, но в органическую фазу может экстрагироваться лишь комплекс вспомогательного лиганда $\mathfrak{A}$. Например, если весь центральный ион в органической фазе находится в форме одного комплекса $B\mathfrak{A}_c$, то коэффициент распределения группы B определяется выражением

$$q_B = \frac{[B\mathfrak{A}_c]_o}{b + \sum_1^N [BA_n] + \sum_1^{\mathfrak{N}} [B\mathfrak{A}_n]} = \frac{\mathfrak{P}_c \beta_c \mathfrak{a}^c}{1 + \sum_1^N \beta_n a^n + \sum_1^{\mathfrak{N}} \beta_n \mathfrak{a}^n}, \quad (10\text{-}48)$$

где $\mathfrak{P}_c$ — константа распределения комплекса $B\mathfrak{A}_c$.

Равновесное распределение в системе B, A, $\mathfrak{A}$ обычно изучают, определяя прежде всего функцию $q_B(\mathfrak{a})$ для растворов с $a=0$, а затем измеряют $q_B$ в растворах, содержащих оба лиганда $\mathfrak{A}$ и А. Соответствующие концентрации свободного лиганда $a$ и $\mathfrak{a}$ можно рассчитать одним из методов, изложенных в разд. 1, В гл. 10. Так как обычно используют следовые концентрации групп B, то концентрация свободного вспомогательного лиганда, который распределяется в форме $H_{c'}\mathfrak{A}$, определяется выражением

$$\mathfrak{a} = \frac{M_{\mathfrak{A}}}{v_o \mathfrak{P}_{c'} \beta^H_{c'} h^{c'} + v \sum_0^{\mathfrak{S}} \beta^H_j h^j} \quad (10\text{-}49)$$

[ср. уравнение (10-22)]. Наиболее обычными лигандами А, которые были изучены, являются простые неорганические ионы, не экстрагирующиеся заметно в органическую фазу при выбранных экспериментальных условиях. Если А — сопряженное основание сильной кислоты (например, соляной или азотной), то концентрация свободного лиганда равна исходной концентрации группы А в водной фазе при условии, что А первона-

чально не присутствует в органической фазе. Однако если А является сопряженным основанием слабой кислоты, то концентрация свободного лиганда определяется уравнением (4-5).

Значения $\mathfrak{P}_c$ и $\beta_n$ для комплексов центральной группы со вспомогательным лигандом $\mathfrak{A}$ можно вычислить из функции $q_B(\mathfrak{a})_{a=0}$ одним из методов, описанных в разд. 1, Г гл. 10. После определения этих параметров рассчитывают величину

$$\mathfrak{P}_c\beta_c\mathfrak{a}^c q_B^{-1} - \sum_1^N \beta_n\mathfrak{a}^n = \sum_0^N \beta_n a^n \qquad (10\text{-}50)$$

из данных $q_B(\mathfrak{a}, a)$, а значения $\beta_n$ вычисляют из функции $\sum\limits_0^N \beta_n a^n(a)$. С другой стороны, константы устойчивости комплексов $B\mathfrak{A}_n$ можно вычислить заранее другим методом. В таких случаях значение $q_B/\beta_c\mathfrak{a}^c$ для растворов, в которых $a=0$, изображают графически в зависимости от $\mathfrak{a}$ и экстраполируют к $\mathfrak{a}=0$, чтобы получить значение константы распределения $\mathfrak{P}_c$. Когда $\mathfrak{P}_c$ известно, то можно снова рассчитать функцию $\sum\limits_0^N \beta_n a^n(a)$, используя уравнение (10-48).

Напротив, можно использовать соотношение

$$\left[\left(\frac{1}{q_B}\right)_a - \left(\frac{1}{q_B}\right)_{a=0}\right]_{\mathfrak{a}} = \frac{\sum\limits_1^N \beta_n a^n}{\mathfrak{P}_c\beta_c\mathfrak{a}^c} \qquad (10\text{-}51)$$

для систем, в которых произведение $\mathfrak{P}_c\beta_c$ известно, а значения индивидуальных констант устойчивости $\beta_n$ неизвестны. Если концентрация $\mathfrak{a}$ вспомогательного лиганда известна, то можно рассчитать полином $\sum\limits_1^N \beta_n a^n$ и использовать его для вычисления констант устойчивости $\beta_n$.

Расчеты упрощаются, если комплексы со вспомогательным лигандом отсутствуют в водной фазе. Тогда уравнение (10-48) переходит в

$$q_B = \frac{[B\mathfrak{A}_c]_o}{\sum\limits_0^N [BA_n]} = \frac{\mathfrak{P}_c\beta_c\mathfrak{a}^c}{\sum\limits_0^N \beta_n a^n} \qquad (10\text{-}52)$$

и можно применить несколько методов для расчета значений $\beta_n$.

1. Значение $\mathfrak{P}_c\beta_c$ определяется экстраполяцией зависимости $q_B a^{-c}$ от $a$ к $a=0$ и используется для расчета величин

$$\mathfrak{P}_c\beta_c a^c q_B^{-1} = \sum_0^N \beta_n a^n.$$

Затем вычисляют константы устойчивости из функции $\sum_0^N \beta_n a^n (a)$.

2. Из уравнения (10-52) следует

$$\left[\frac{(q_B)_{a=0}}{(q_B)_a}\right]_{\mathfrak{a}} = \sum_0^N \beta_n a^n, \tag{10-53}$$

и константы устойчивости получают из функции $\sum_0^N \beta_n a^n (a)$. В системах, в которых $B \ll A$ и $B \ll \mathfrak{A}$, уравнение (10-53) можно записать в форме уравнения

$$\left[\frac{(q_B)_{A=0}}{(q_B)_A}\right]_{\mathfrak{A},\,h} = \sum_0^N \beta_n a^n, \tag{10-54}$$

которое справедливо даже в случае существования смешанных комплексов $H_jB\mathfrak{A}_n$ в органической фазе.

3. Степень образования системы B, A можно найти из соотношения

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg a}\right)_{\mathfrak{a}} = -\bar{n} \tag{10-55}$$

или если $B \ll A$ и $B \ll \mathfrak{A}$, из

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg A}\right)_{\mathfrak{A},\,h} = -\bar{n}. \tag{10-56}$$

Хотя константы устойчивости можно было бы затем рассчитать из функции $\bar{n}(a)$, этот метод, по-видимому, менее надежен, чем рассмотренные выше методы вследствие трудности точного графического дифференцирования.

В 1949 г. Конник и Мак-Вей [5] использовали измерения коэффициента распределения в системах, содержащих два лиганда, для изучения комплексов циркония с различными лигандами. С тех пор их метод успешно применялся для изучения ряда комплексов тория [12, 78, 81], урана (IV) [13], урана (VI) [11], плутония(IV) [82] и нептуния(IV) [74]. Во всех этих системах в качестве вспомогательного иона использовался анион

ТТА, а в качестве органического растворителя — бензол. Например, на рис. 60 показаны измерения величины $\lg Q = \lg q_B / \mathfrak{A}^4 \gamma^4$ для комплекса нептуния(IV) с ТТА в зависимости от логарифма свободной концентрации $a$ бисульфат-ионов;

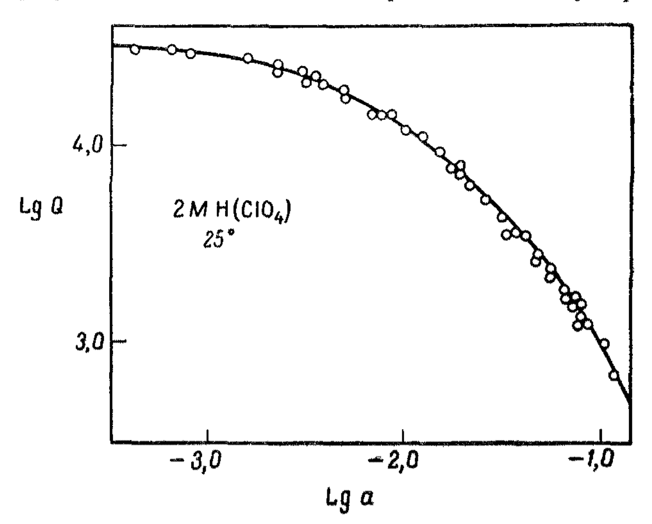



Рис. 60. Зависимость $\lg Q = \lg q_B \mathfrak{A}^{-4} \gamma^{-4}$ от $\lg a$ для распределения комплекса нептуния(IV) с ТТА между бензолом и водным раствором, содержащим бисульфат-ион [74].

$\gamma$ — коэффициент активности ТТА в бензоле. Наблюдаемое уменьшение $Q$ с увеличением $a$ происходит вследствие комплексообразования ионов нептуния с сульфат-ионами в водной фазе. Так как в водной фазе нет заметной концентрации комплексов нептуния с ТТА, то уравнение (10-52) справедливо и значения констант $\beta_1$ и $\beta_2$ сульфатных комплексов могли быть рассчитаны методом 1 (см. стр. 276). В качестве вспомогательных лигандов при изучении комплексов ионов металлов с неорганическими лигандами использовались дибутилфосфат [76], трибутилфосфат [28, 73] и 1-окси-2-нафтойная кислота [75].

Несколько другое рассмотрение было проведено в 1909 г. Доусоном [9], который измерил коэффициент распределения иода между органическими растворителями и водным раствором, содержащим ионы ртути(II) и иода. Эта система относится к типу B, $\mathfrak{B}$, A (см. гл. 4, разд. 3). Так как значения константы распределения и константы равновесия реакции

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

были известны [8], то из измерений $q_{I_2}$ можно было рассчитать концентрацию свободных иодид-ионов в водной фазе и, следовательно, константы устойчивости иодидных комплексов ртути(II). В том же году Эбботт и Брей [1] изучили распределение аммика между хлороформом и водными растворами, содержавшими орто- и пирофосфатные ионы. Так как константа распределения и константа основной диссоциации аммиака, а также ионное произведение воды были известны, то можно было рассчитать константы диссоциации фосфорной кислоты.

## Б. Выбор экспериментальных условий

Для предотвращения гидролиза иона металла измерения часто проводят с растворами, содержащими >0,1 *М* кислоты. Если используются следовые концентрации ионов металла и если вспомогательный лиганд добавляется в форме слабой кислоты $H_j\mathfrak{A}$, то равновесная концентрация водородных ионов равна исходной концентрации независимо от величины коэффициента распределения или общей концентрации группы $\mathfrak{A}$. Кроме того, концентрация водородных ионов часто не зависит от общей концентрации лиганда А. Это имеет место, например, в случае изучения хлоридных, бромидных и нитратных комплексов, где А является сопряженным основанием сильной кислоты. Если А — сопряженное основание слабой кислоты, то его концентрацию можно варьировать без изменения концентрации водородных ионов при условии, что лиганд вводится в систему в форме самой кислоты, а не одной из ее солей. Поэтому концентрации таких лигандов, как фторид- или сульфат-ионы, следует изменять добавлением различных количеств фтористоводородной кислоты или бисульфат-ионов $HSO_4^-$. В тех случаях, когда концентрация водородных ионов не зависит от значений $q_B$ и $\mathfrak{A}$, уравнения (10-51), (10-53) и (10-54) можно применять к одной серии измерений, в которой исходная кислотность и концентрация вспомогательного лиганда поддерживаются постоянными, а изменяется лишь концентрация лиганда А.

Если в серии измерений нельзя сохранить постоянной концентрацию водородных ионов, то необходимо большее количество экспериментальных данных. Прежде всего следует определить коэффициент распределения как функцию от $h$ для ряда растворов с постоянными общими концентрациями групп $\mathfrak{A}$ и А. Затем измерения повторяют для другой серии растворов с той же концентрацией $\mathfrak{A}$, но различными постоянными концентрациями А (см. рис. 61). После этого кривые $\lg q_B(\lg h)_{A,\mathfrak{A}}$

интерполируют, чтобы получить соответствующие значения $\lg q_B$ и $A$ для растворов с постоянными $h$ и $\mathfrak{A}$.

Комбинацию органического растворителя и вспомогательного лиганда при постоянной кислотности следует выбрать так, чтобы получить измеримые значения коэффицента распределения при удобной концентрации вспомогательного лиганда. Но

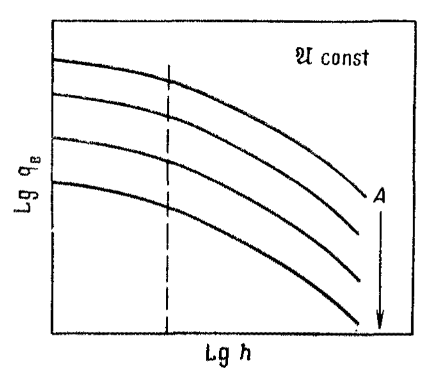



Рис. 61. Использование кривых $\lg q_B$ $(\lg h)_{A,\mathfrak{A}}$ при разных значениях $A$ для нахождения функции $\lg q_B$ $(\lg a)_a$ в системах с переменной концентрацией водородных ионов.

не всегда возможно изменять концентрацию вспомогательного лиганда в очень широком диапазоне. При очень низких концентрациях $\mathfrak{A}$ объяснение данных может осложниться тем, что не будет выполняться условие $B \ll \mathfrak{A}$, и любая экспериментальная ошибка в определении $q_B$ может привести к погрешности в значении концентрации свободного вспомогательного лиганда. При высоких концентрациях $\mathfrak{A}$ коэффициенты активности в органической фазе могут быть очень чувствительны к изменениям концентрации и поэтому следует вводить соответствующие поправки на коэффициенты активности [74].

Соотношение между коэффициентом распределения и концентрационными переменными $M_{\mathfrak{A}}/v$ и $h$ можно проиллюстрировать на простом примере, когда вспомогательный лиганд в форме $H\mathfrak{A}$ добавляется к системе, содержащей лишь следовые концентрации центрального иона [60]. Если не происходит дальнейшей ассоциации с ионами водорода, то концентрация свободного лиганда определяется уравнением (10-24) при условии, что объемы $v$ и $v_o$ двух фаз равны при равновесии. Если весь вспомогательный лиганд первоначально находится в концентрации $\mathfrak{A}_i$ в одной из фаз, то $M_{\mathfrak{A}}/v = \mathfrak{A}_i$. Для растворов, в которых концентрация водородных ионов так велика, что

$\beta_1^H h(\mathfrak{P}_{1'}+1) \gg 1$, концентрация свободного лиганда определяется выражением

$$a = \frac{\mathfrak{A}_i}{\beta_1^H h(\mathfrak{P}_{1'}+1)}. \qquad (10\text{-}57)$$

Если $B\mathfrak{A}_c$ является единственным комплексом, присутствующим в органической фазе, и если в водной фазе других комплексов не образуется, то из уравнения (10-48) следует

$$q_B = \mathfrak{P}_c \beta_c a^c$$

и

$$\lg q_B = \lg \mathfrak{P}_c \beta_c - c \lg \beta_1^H (\mathfrak{P}_{1'}+1) + c \lg \mathfrak{A}_i - c \lg h. \qquad (10\text{-}58)$$

Так как радиометрически можно получить довольно надежные значения коэффициента распределения в области $3 > \lg q_B > -3$, то комбинацию растворителя и центральной группы следует выбирать так, чтобы удовлетворялось условие

$$c \lg \beta_1^H (\mathfrak{P}_{1'}+1) - \lg \mathfrak{P}_c \beta_c = c \lg \mathfrak{A}_i - c \lg h \pm 3 \qquad (10\text{-}59)$$

при подходящих значениях $\mathfrak{A}_i$ и $h$. Если экстрагирующаяся форма является смешанным комплексом $H_3 B\mathfrak{A}_c$, то аналогичным соотношением будет

$$c \lg \beta_1^H (\mathfrak{P}_{1'}+1) - \lg \mathfrak{P}_{3c} \beta_{3c} = c \lg \mathfrak{A}_i - (c - 3) \lg h \pm 3, \qquad (10\text{-}60)$$

где $\mathfrak{P}_{3c}$ и $\beta_{3c}$ — соответственно константа распределения и полная константа устойчивости форм $H_3 B\mathfrak{A}_c$.

Если концентрация группы $\mathfrak{A}$ поддерживается постоянной в серии измерений, то значение $\lg q_B$ при $A=0$ должно быть значительно больше нуля, чтобы оказалось возможным учесть уменьшение $q_B$, происходящее вследствие добавления лиганда А. Однако если значение $\mathfrak{A}_i$ можно изменять, как в методе 1 (см. стр. 276), то условия можно подобрать таким образом, чтобы при $A=0$ значение $\lg q_B$ почти равнялось нулю и, следовательно, было бы определено с максимальной точностью. При увеличении концентрации группы А концентрацию $\mathfrak{A}$ можно соответственно увеличить так, чтобы $\lg q_B$ по-прежнему было близко к нулю.

Растворитель и вспомогательный лиганд не должны по возможности вызывать какие-либо из осложняющих эффектов, рассмотренных в разд. 1, Е гл. 10. Растворитель не должен смешиваться с водой в рабочей области концентраций, не должен взаимодействовать с комплексами в водной фазе и способствовать образованию полимеров или ионных форм в органической

фазе. Хотя уравнения (10-54) и (10-56) применимы и в случае присутствия смешанных комплексов $H_jB\mathfrak{A}_n$ ($j \gtrless 0$) в органической фазе, оно может осложнить интерпретацию измерений, выполненных не при постоянных концентрациях $\mathfrak{A}_i$ и $h$; поэтому лучше всего избегать систем, в которых образуются такие комплексы. Всегда следует проверять органическую фазу на отсутствие форм, содержащих лиганд А (например, простые комплексы $BA_n$ или смешанные комплексы $H_jBA_n$ или $BA_n\mathfrak{A}_n$). Так как расчеты значительно упрощаются, если в водной фазе нет комплексов со вспомогательным лигандом, то константа распределения $\mathfrak{P}_r$ должна быть такой, чтобы заметная экстракция происходила при очень низких концентрациях $\mathfrak{a}$, когда $\bar{n} \sim 0$ в водной фазе. Большим преимуществом аниона ТТА как вспомогательного лиганда является то, что он может экстрагировать ряд ионов металлов в бензол из растворов с такой высокой кислотностью, что $\bar{n} \sim 0$ и гидролиз ионов металла подавлен. Если используют следовые концентрации группы В, то маловероятно, чтобы в водной фазе образовывались полиядерные комплексы, но следует убедиться, что смешанные комплексы типа $H_jBA_n$ и $BA_n\mathfrak{A}_n$ отсутствуют. Формы $H_jB\mathfrak{A}_n$ также должны отсутствовать, если не используется уравнение (10-54) или (10-56). Поэтому для каждой изученной системы следует доказать справедливость уравнения (10-3), убедившись, что функция $q_B(a)$ не зависит от $B$, $\mathfrak{A}$ и $h$.

## В. Изучение гидролиза

В предыдущем обсуждении предполагалось, что свободную концентрацию лиганда А можно изменять независимо от концентрации вспомогательного лиганда $\mathfrak{A}$. Однако так как обычно $\mathfrak{A}$ является сопряженным основанием слабой кислоты, то при изучении реакций гидролиза, где А является гидроксильным ионом, концентрации двух лигандов не могут изменяться независимо друг от друга. Например, ТТА использовался в качестве вспомогательного лиганда при изучении гидролиза следовых концентраций иона индия [60]. При этом было найдено, что в органической фазе существует только форма $B\mathfrak{A}_3$, а смешанные комплексы в водной фазе отсутствуют. Тогда коэффициент распределения индия определяется уравнением (10-48); в данном случае оно имеет следующий вид:

$$q_B = \frac{[B\mathfrak{A}_3]_o}{b + \sum_1^{\mathfrak{N}} [B\mathfrak{A}_n] + \sum_1^{N} [B(OH)_n]} = \frac{\mathfrak{P}_3 \beta_3 \mathfrak{a}^3}{1 + \sum_1^{\mathfrak{N}} \beta_n \mathfrak{a}^n + \sum_1^{N} \varkappa_n h^{-n}},$$

где $\varkappa_n$ — константа гидролиза формы $B(OH)_n$ (см. гл. 1, разд. 1, А). Концентрация свободных анионов ТТА находится из уравнения (10-57), откуда

$$q_B = \frac{\mathfrak{P}_3 \mathfrak{X}_3 \mathfrak{A}_l^3 h^{-3}}{1 + \sum_1^{\mathfrak{N}} \mathfrak{X}_n \mathfrak{A}_l^n h^{-n} + \sum_1^N \varkappa_n h^{-n}}, \qquad (10\text{-}61)$$

где

$$\mathfrak{X}_n = \beta_n \left[\beta_1^H (\mathfrak{P}_{1'} + 1)\right]^{-n}.$$

Таким образом, любое изменение концентрации водородных ионов вызывает изменение концентраций обеих серий комплексов $B\mathfrak{A}_n$ и $B(OH)_n$ и в этой системе невозможно определить значения $\beta_n$, проводя измерения в отсутствие лиганда А.

Поэтому данные были обработаны следующим образом. Строили график зависимости $y = \lg q_B h^3 \mathfrak{A}_l^{-3}$ от $\lg h$ для ряда растворов, содержащих одинаковую концентрацию ТТА. Кривые $y(\lg h)_{\mathfrak{A}_l}$ были получены для пяти концентраций ТТА и затем значения $y$ интерполировали при нескольких значениях $\lg h$. После этого каждую функцию $y(\mathfrak{A}_l)_h$ экстраполировали к $\mathfrak{A}_l = 0$, чтобы найти пару значений $(y_0, h)$. Так как

$$y_0 = \lg \mathfrak{P}_3 \mathfrak{X}_3 - \lg \sum_0^N \varkappa_n h^{-n},$$

то предварительные значения $\lg \mathfrak{P}_3 \mathfrak{X}_3$ получали экстраполяцией функции $y_0(h^{-1})$ к $h^{-1} = 0$. Следовательно, можно было рассчитать функцию $\sum_0^N \varkappa_n h^{-n}(h^{-1})$ и найти приближенные значения $\varkappa_n$. Затем значения констант гидролиза и $\mathfrak{P}_3 \mathfrak{X}_3$ вводятся в экспериментальную зависимость $q_B(h, \mathfrak{A}_l)$, чтобы получить приближенные значения параметров $\mathfrak{X}_n$ для комплексов ТТА с индием. Окончательно величины $\mathfrak{P}_3 \mathfrak{X}_3$, $\varkappa_n$ и $\mathfrak{X}_n$ улучшаются методом последовательного приближения.

Таким образом, даже для этой простой системы, равновесие в которой можно описать уравнением (10-48), интерпретация данных более сложная и, следовательно, по-видимому, менее надежная, чем для систем, в которых концентрации двух лигандов А и $\mathfrak{A}$ могут изменяться независимо друг от друга. Кроме того, выбор подходящего вспомогательного лиганда и органического растворителя более ограничен, так как значение $h$ в уравнении (10-59) относится теперь часто к более узкой области концентраций ионов водорода, в которой ион ме-

талла начинает гидролизоваться, но осаждения гидроокиси не происходит. Несмотря на эти ограничения, метод имеет то преимущество, что используются лишь следовые концентрации иона металла. Поэтому его можно применять для определения приближенных констант гидролиза моноядерных комплексов в системах, в которых при макроконцентрациях преобладают полиядерные комплексы.

## 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГАНДА

Хотя проведенное выше обсуждение ограничено методами расчета констант устойчивости из измерений коэффициента распределения центральной группы, можно использовать и методы, основанные на определении коэффициента распределения лиганда. Коэффициент распределения лиганда A между органической и водной фазами определяется выражением

$$q_A = \frac{A_o}{A}.$$

Здесь, как и в предыдущих разделах, предполагается, что центральная группа образует только простые моноядерные комплексы $BA_n$ $(n \geqslant 0)$ и что коэффициенты активности в обеих фазах не изменяются в условиях опыта.

Рассмотрим два основных типа систем: системы, в которых незаряженный лиганд A взаимодействует с заряженной центральной группой $B^{z+}$ с образованием заряженных комплексов $BA_n^{z+}$, и системы, в которых заряженный лиганд $A^{\nu-}$ взаимодействует с центральной группой $B^{z+}$ противоположного заряда с образованием комплексов $BA_n^{(z-n\nu)+}$. Так как предполагается, что распределяться может лишь незаряженная форма, то органическая фаза будет содержать свободный лиганд A в первом случае и только незаряженный комплекс $BA_c$ $(c = z\nu^{-1})$ — во втором. Удобно рассмотреть эти два типа систем отдельно.

### А. Незаряженный лиганд

Если распределяется незаряженный лиганд и не образуются протонные комплексы $H_jA$, то коэффициент распределения выражается уравнением

$$q_A = \frac{a_o}{a + \sum\limits_0^N n\,[BA_n]} = \frac{\mathscr{P}_A a}{a + b\sum\limits_0^N n\beta_n a^n} = \frac{\mathscr{P}_A a}{a + \bar{n}B}, \qquad (10\text{-}62)$$

где $\mathscr{P}_A = a_o/a$ — константа распределения лиганда. Значение $\mathscr{P}_A$ можно определить из измерений $q_A$ в отсутствие центральной группы, и концентрацию свободного лиганда в водной фазе находят затем измерением концентрации $a_o$ лиганда в органической фазе. После этого можно рассчитать степень образования системы из измеренной общей концентрации группы А в водной фазе, используя соотношение типа

$$\bar{n} = \frac{A - a}{B}.$$

Искомые константы устойчивости вычисляются из функции $\bar{n}(a)$ одним из стандартных методов (см. гл. 5). Эта процедура, полностью аналогичная определению концентрации свободного лиганда методом распределения между паром и жидкостью (гл. 12, разд. 3, Б), была впервые использована в 1900 г. Доусоном и Мак-Краем [10], которые определили значения $\bar{n}$ для системы медь(II) — аммиак. Распределение лиганда использовалось Лукасом и его сотрудниками для определения констант устойчивости комплексов серебра(I) с целым рядом ненасыщенных углеводородов [16, 27, 34, 48, 50, 77, 80] и комплекса ртути(II) с циклогексаном [49]. Этим методом изучены также комплексы серебра(I) с ароматическими аминами [29] и ненасыщенными эфирами [56], комплексы меди(II) с пиридином [47, 72], комплексы кальция с аммиаком и гидразином [70]. По-видимому, этот метод особенно полезен для изучения комплексов лигандов, являющихся сопряженными основаниями таких сильных кислот, для которых концентрацию свободного лиганда нельзя определить измерением концентрации водородных ионов.

### Б. Заряженный лиганд

Если комплекс $BA_c$ является единственной распределяющейся формой, то общая концентрация лиганда в органической фазе равна

$$A_o = c\,[BA_c]_o = c\mathscr{P}_c\,[BA_c] = c\mathscr{P}_c B\alpha_c. \quad (10\text{-}63)$$

Если $c$ известно, то общую концентрацию центральной группы в водной фазе рассчитывают из выражения

$$B = \frac{M_B - v_o A_o c^{-1}}{v},$$

где $M_B$, $v_o$ и $v$ определены на стр. 251. Так как

$$\frac{A_o}{B} = c\mathscr{P}_c\alpha_c = cq_B,$$

то константы устойчивости рассчитываются из данных $A_0B^{-1}$, $a$, используя методы, описанные в разд. 1, Г гл. 10. Если концентрацию свободного лиганда нельзя измерить непосредственно, то следует ввести приближение $A \sim a$, а окончательные значения констант устойчивости найти методом последовательных приближений.

В принципе, константы устойчивости можно рассчитать из данных $q_A$, $a$ или $q_A$, $A$. Если не образуются комплексы $H_jA$, то коэффициент распределения выражается уравнением

$$q_A = \frac{c\,[BA_c]_o}{a + \sum_{0}^{N} n\,[BA_n]} = \frac{c\mathscr{F}_c B a_c}{a + \bar{n}B}. \qquad (10\text{-}64)$$

Так как $q_A$ является функцией $a$ и $B$, то необходима серия функций $q_A(A)_B$ или $q_A(a)_B$, которая получается графической интерполяцией большого числа экспериментальных данных. Кроме того, вычисление значений $\beta_n$ из данных $q_A$, $(a)_B$ или $q_A$, $(A)_B$ значительно более сложно, чем из данных $A_0B^{-1}$, $a$ или $A_0B^{-1}$, $A$; последняя процедура более предпочтительна.

Метод распределения лиганда можно использовать в тех случаях, когда распределение удобно измерять, используя радиоактивный изотоп лиганда, если нет в распоряжении подходящего изотопа центральной группы [52]. По-видимому, этот метод не использовался для изучения простых моноядерных комплексов; однако в гл. 18 описан метод Маркуса [52] для определения констант устойчивости смешанных моноядерных комплексов из измерений коэффициента распределения иода для систем галогенидов ртути(II).

## 4. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Распределение центральной группы между двумя несмешивающимися жидкостями изучалось также методом хроматографии на бумаге. Капля раствора, содержащего B, наносится на один из концов бумажной полоски, которая пропитана водным раствором, содержащим лиганд, и высушена до постоянной влажности. Затем полоска помещается в термостатированную камеру, насыщенную парами обеих фаз. Тот конец полоски, на который нанесена капля раствора, погружают в органический растворитель. Процесс прекращают, когда подвижная фаза достигнет другого конца полоски.

Коэффициент распределения группы B между двумя фазами находят, измеряя значение $R_F$, которое определяется [3а]

выражением

$$R_F = \frac{\text{Скорость перемещения зоны вещества B}}{\text{Скорость движения фронта растворителя}} = \tag{10-65}$$

$$= \frac{\text{Моли B в подвижной фазе}}{\text{Общее число молей B в системе}}. \tag{10-66}$$

Если незаряженный комплекс $BA_c (c \geqslant 0)$ является единственной распределяющейся формой, тогда из уравнения (10-66) получаем

$$R_F = \frac{[BA_c]_o}{[BA_c]_o + Bv/v_o} = \frac{1}{1 + v \sum_0^N \beta_n a^{n-c} / v_o \mathscr{P}_c \beta_c}, \tag{10-67}$$

где $v/v_o$ — отношение объема водной фазы к объему органической фазы при одинаковой длине полоски. Комбинация уравнений (10-3) и (10-67) дает

$$q_B = \frac{vR_F}{v_o(1 - R_F)}. \tag{10-68}$$

Отношение $v/v_o$ можно определить взвешиванием полоски, сначала сухой, затем пропитанной водной фазой и высушенной до требуемой влажности и, наконец, полностью обработанной органическим растворителем. После этого можно рассчитать значение $q_B$ из экспериментальных значений $R_F$, используя уравнение (10-68). Если концентрация свободного лиганда в водной фазе известна, то находят функцию $q_B(a)$ и, следовательно, константы устойчивости. Таким методом были определены значения $\beta_1^H$ для ряда кислотно-основных равновесий при использовании водных буферных растворов с известной концентрацией ионов водорода в качестве стационарной фазы [14, 79]. В принципе, распределительную хроматографию можно было бы применить и к другим типам систем при условии, что во время эксперимента можно поддерживать концентрацию свободного лиганда постоянной, т. е. $M_B \ll M_A$, и что ни одна из форм $H_jA (j \geqslant 0)$ лиганда не распределяется. Однако часто бывает трудно получить надежные значения $R_F$. Поэтому метод менее точен и в общем меньше применяется, чем метод экстракции растворителями, но он может быть полезным, если располагают лишь очень малыми количествами B.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Abbott G. A., Bray W. C., J. Am. Chem. Soc., 31, 729 (1909).
2. Berthelot M., Jungfleish J., Ann. chim. et phys., 26, 396, 408 (1872).

3. Betts R. H., Leigh R. M., Can. J. Research, **B28**, 514 (1950).
3a. Cassidy H. G., Fundamentals of Chromatography, Interscience Publishers, Inc., New York, 1957.
4. Chandler E. E., J. Am. Chem. Soc., **30**, 694 (1908).
5. Connick R. E., McVey W. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
6. Cook G. B., Duncan J. F., Modern Radiochemical Practice, Oxford University Press, New York, 1952.
7. Craig L. C., J. Biol. Chem., **150**, 33 (1943).
8. Dawson H. M., J. Chem. Soc., **79**, 238 (1901).
9. Dawson H. M., J. Chem. Soc., **95**, 870 (1909).
10. Dawson H. M., McCrae J., J. Chem. Soc. **77**, 1239 (1900).
11. Day R. A., Powers R. M., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3895 (1954).
12. Day R. A., Stoughton R. W., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5662 (1950).
13. Day R. A., Wilhite R. N., Hamilton F. D., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3180 (1955).
14. Debska W., Nature, **182**, 666 (1958).
15. Diamond R. M., J. Phys. Chem., **61**, 69 (1957).
16. Dorsey W. S., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1665 (1956).
17. Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 213 (1952).
18. Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 43 (1953).
19. Dyrssen D., Acta Chem. Scand., **8**, 1394 (1954).
20. Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr., **67**, 311 (1955).
21. Dyrssen D., Rec. trav. chim., **75**, 753 (1956).
22. Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr., **68**, 212 (1956).
23. Dyrssen D., Acta Chem. Scand., **11**, 1771 (1957).
24. Dyrssen D., Dyrssen M., Johansson E., Acta Chem. Scand., **10**, 106 (1956).
25. Dyrssen D., Dyrssen M., Johansson E., Acta Chem. Scand., **10**, 341 (1956).
26. Dyrssen D., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **7**, 663 (1953).
27. Eberz W. F., Welge H. J., Yost D. M., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **59**, 45 (1937).
28. Фомин В. В., Майорова Е. П., ЖНХ, **1**, 1703 (1956).
29. Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5777 (1952).
30. Golumbic C., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4145 (1950).
31. Golumbic C., Orchin M., Weller S., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2624 (1949).
32. Golumbic C., Weller S., Analyt. Chem., **22**, 1418 (1950).
33. Hendrixson W. S., Z. anorg. Chem., **13**, 73 (1897).
34. Hepner F. R., Trueblood K. N., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1333 (1952).
35. Hök B., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 182 (1953).
36. Huffman E. H., Iddings G. M., U. S. Atomic Energy Comm. Rept. UCRL 377 (1949).
37. Irving H., Bell C. F., J. Chem. Soc. **1952**, 1216.
38. Irving H., Cooke S. J. H., Woodger S. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1949**, 1847.
39. Irving H. M., Rossotti F. J. C., Analyst, **77**, 801 (1952).
40. Irving H., Rossotti F. J. C., J. Chem. Soc., **1955**, 1927.
41. Irving H., Rossotti F. J. C., J. Chem. Soc., **1955**, 1946.
42. Irving H., Rossotti F. J. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1955**, 1906.
43. Jakovkin A. A., Z. physik. Chem. (Leipzig), **13**, 539 (1894); **20**, 19 (1896).
44. King E. L., Reas W. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1804 (1951).
45. Kuriloff B., Z. phys. Chem. (Leipzig), **25**, 419 (1898).

46. Laurene A. H., Campbell D. E., Wiberley S. E., Clark H. M., J. Phys. Chem., **60**, 901 (1956).
47. Leussing D. L., Hansen R. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4270 (1957).
48. Lucas H. J., Billmeyer F. W., Pressman D., J. Am. Chem. Soc., **65**, 230 (1943).
49. Lucas H. J., Hepner F. R., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3102 (1939).
50. Lucas H. J., Moore R. S., Pressman D., J. Am. Chem. Soc., **65**, 227 (1943).
51. Macdonald J. Y., Mitchell K. M., Mitchell A. T. S., J. Chem. Soc., **1951**, 1574.
52. Marcus Y., Acta Chem. Scand., **11**, 811 (1957).
53. McCoy H. N., J. Am. Chem. Soc., **30**, 688 (1908).
54. Morse H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **41**, 709 (1902).
55. Nernst W., Z. phys. Chem. (Leipzig), **8**, 110 (1891).
56. Nichols P. L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1091 (1952).
57. Orchin M., Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., **71**, 4151 (1949).
58. Reas W. H., неопубликованные данные, цитированные в работе [74].
59. Rossotti F. J. C., Rec. trav. chim., **75**, 743 (1956).
60. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **10**, 779 (1956).
61. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **4**, 1503 (1950).
62. Rydberg J., Arkiv Kemi, **5**, 413 (1953).
63. Rydberg J., Arkiv Kemi, **5**, 517 (1953).
64. Rydberg J., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 37 (1953).
65. Rydberg J., Arkiv Kemi, **8**, 101 (1955).
66. Rydberg J., Arkiv Kemi, **8**, 113 (1955).
67. Rydberg J., Svensk Kem. Tidskr., **67**, 499 (1955).
67a. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **14**, 157 (1960).
68. Rydberg J., Rydberg B., Arkiv Kemi, **9**, 81 (1955).
68a. Rydberg J., Sullivan J. C., Acta Chem. Scand., **13**, 2057 (1959).
69. Saldick J., J. Phys. Chem., **60**, 500 (1956).
70. Seward R. P., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4850 (1954).
71. Sherrill M. S., Z. phys. Chem. (Leipzig), **43**, 705 (1903).
72. Sinha P. C., Ray R. C., J. Indian Chem. Soc., **25**, 247 (1948).
73. Соловкин А. С., ЖНХ, **2**, 611 (1957).
74. Sullivan J. C., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5931 (1954).
75. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 345 (1954).
76. Thamer B. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4298 (1957).
77. Trueblood K. N., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1338 (1952).
78. Waggener W. C., Stoughton R. W., J. Phys. Chem., **56**, 1 (1952).
79. Waksmundzki A., Soczewiński E., Roczniki Chem., **32**, 863 (1958).
80. Winstein S., Lucas H. J., J. Am. Chem. Soc., **60**, 836 (1938).
81. Zebroski E. L., Alter H. W., Heumann F. K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646 (1951).
82. Zebroski E. L., Heumann F. K., U. S. Atomic Energy Comm. Rept. KAPL 184 (1949).
83. Зозуля А. П., Пешкова В. М., ЖНХ, **4**, 379 (1959).

ГЛАВА 11

# ИОННЫЙ ОБМЕН

Катиониты являются полифункциональными соединениями, состоящими из высокомолекулярных анионов и простых катионов; промышленные синтетические вещества обычно являются формальдегидными или полистирольными смолами, которые содержат фенольную, сульфо- или карбоксильную группы в кислой форме или в виде соответствующей натриевой соли. Смолы не растворяются в воде и в большинстве органических растворителей. Если их привести в равновесие с раствором, содержащим ионы металла или другие катионы (например, $BA_n^{z+}$), они могут участвовать в реакции обмена типа

$$zH_R^+ + BA_n^{z+} \rightleftarrows (BA_n^{z+})_R + zH^+ \qquad (11\text{-}1)$$

или

$$zNa_R^+ + BA_n^{z+} \rightleftarrows (BA_n^{z+})_R + zNa^+, \qquad (11\text{-}2)$$

где подстрочная буква $R$ обозначает фазу смолы. Нерастворимые амины или четвертичные аммониевые соли могут подвергаться подобным реакциям обмена с анионами в растворе, например,

$$zCl_R^- + A^{z-} \rightleftarrows A_R^{z-} + zCl^- \qquad (11\text{-}3)$$

между анионным лигандом A и обменником в хлоридной форме. Большинство анионитов является несколько неустойчивыми смолами с высоким молекулярным весом, но на практике также применяются жидкие амины с умеренно низким молекулярным весом.

Из уравнений (11-1), (11-2), (11-3) очевидно, что изучение полного распределения центральной группы B или лиганда A между ионообменником и водной фазой может дать ценные сведения о формах, присутствующих в растворе. Еще в 1922 г. было проведено первое, хотя и безуспешное исследование комплексов металлов с помощью синтетического цеолита ([23], ср. [48]), но ионный обмен не применялся для изучения равновесия в растворе до конца 1945 г., когда стали легко доступными синтетические смолы. Как катиониты, так и аниониты

использовались для определения природы форм, присутствующих в растворе, но обычно катиониты более пригодны для определения констант устойчивости.

## 1. КАТИОННЫЙ ОБМЕН

Коэффициент распределения катиона $BA_n^{z+}$ ($0 \leqslant n \leqslant c_+$, где $c_+$ — максимальное значение $n$ для катионного комплекса) между водной фазой и натриевой формой катионита можно выразить через константу равновесия $\mathscr{K}_n$ для реакции (11-2). Таким образом, стехиометрическая константа распределения $BA_n^{z+}$ определяется формулами

$$\mathscr{P}_n = \frac{[BA_n^{z+}]_R}{[BA_n^{z+}]}, \qquad (11\text{-}4)$$

$$\mathscr{P}_n = \mathscr{K}_n \left(\frac{[Na^+]_R}{[Na^+]}\right)^z \qquad (11\text{-}5)$$

и будет постоянной при условии, что постоянны значения $\mathscr{K}_n$ и отношение концентраций ионов натрия в двух фазах. Последнее условие выполняется, если водная фаза содержит постоянную высокую концентрацию ионов натрия и обмен невелик. Подобным образом, если вероятен гидролиз группы B в смоле или в растворе, то достаточно использовать смолу в водородной форме и сильную кислоту в качестве фонового электролита [3, 62, 63]. Использование постоянной ионной среды также обеспечивает постоянство коэффициентов активности в водной фазе.

Хёгфельдт, Экедаль и Силлен [26] представили обзор работ, опубликованных до 1950 г., по равновесиям типа (11-2). Наряду с другими исследователями они нашли, что константа обмена $\mathscr{K}_n$ зависит от загрузки смолы комплексом $[BA_n^{z+}]_R$. Однако иногда $\mathscr{K}_n$ постоянно, по-видимому, в очень узкой области значений $[BA_n^{z+}]_R$, особенно если загрузка смолы очень мала [7, 52]. Томпкинс и Мэйер [59] нашли, что константа равновесия обмена между ионами лантана и аммония на смоле Дауэкс 50 достигает постоянной величины при очень низких концентрациях ионов лантана, а Хёгфельдт [25] показал, что значение $\mathscr{K}_0$ для обмена $Ag^+ - H^+$ на сульфированной фенольной смоле Вольфатит KS постоянно в области $B_R/\Psi \leqslant 4 \times 10^{-3}$ $M$, где $\Psi$ — обменная способность смолы. Работы Фронеуса [14, 15, 20] по ацетатным системам меди и никеля указывали на то, что при постоянной и очень малой загрузке смолы значения

$\mathcal{K}_0$ и $\mathcal{K}_1$ не зависят от концентрации свободных ацетат-ионов в водной фазе. Это означает, что, несмотря на разные заряды, формы $B^{2+}$ и $BA^+$ действуют одинаково на коэффициенты активности в фазе смолы при условии, что они присутствуют только в небольших концентрациях. Поэтому Фронеус [14, 20] рекомендует получать количественные сведения о комплексообразовании в водной фазе на основе измерений, которые относились бы к постоянным и очень небольшим загрузкам смолы. Поэтому ионообменный метод не пригоден для количественного изучения систем, в которых образуются полиядерные формы. Для того чтобы обеспечить независимость констант $\mathcal{K}_n$ от концентрации водородных ионов раствора, следует использовать сильнокислую однофункциональную смолу, такую, как сульфированный полистирол (например, Дауэкс 50, Цеокарб 225 или Амберлит 120). Дальнейшим недостатком слабокислых смол, содержащих фенольные группы, является их тенденция к восстановлению поглощенных форм (например, иона $VO_2^+$ [46]). Если используются сильнокислые обменники при малой и постоянной загрузке, то коэффициенты активности в фазе смолы и отсюда стехиометрический коэффициент распределения между смолой и постоянной ионной средой будут оставаться постоянными.

Общее предположение, что только положительно заряженные формы сорбируются на катионите, было проверено на системе оксалата магния [53]. Если оно справедливо в любом случае, то распределение центральной группы между катионитом и раствором определяется выражением

$$q_B = \frac{B_R}{B} = \frac{\sum_0^{c+} [BA_n]_R}{\sum_0^{N} [BA_n]} = \frac{\sum_0^{c+} \mathcal{P}_n \beta_n a^n}{\sum_0^{N} \beta_n a^n} \qquad (11\text{-}6)$$

при условии, что коэффициенты активности в обеих фазах соответственно контролируются. Поэтому, в принципе, параметры $\mathcal{P}_0, \ldots, \mathcal{P}_{c+}$ и $\beta_1, \ldots, \beta_N$ можно рассчитать из измерений $q_B$ в зависимости от концентрации свободного лиганда. Однако, так как константа распределения катиона зависит прежде всего от величины его заряда, $q_B$ будет меняться лишь незначительно от $a$ для ряда комплексов $B^{z+}$, $BA^{z+}$, $BA_2^{z+}$, ..., в которых лиганд не заряжен, и нельзя будет получить надежные значения констант устойчивости из функции $q_B(a)$. Поэтому метод ограничивается системами комплексов катионных центральных групп с отрицательно заряженными лигандами.

### А. Методика эксперимента

Частички смолы величиной от 50 до 80 меш удобны для экспериментов, так как фазы могут быть легко отделены и равновесие достигается довольно быстро. Смолу сначала очищают и выдерживают при размешивании с раствором, содержащим избыток (5—10%) сильной кислоты, или раствором, содержащим избыток высоко диссоциированной соли с подходящим катионом [52]; если требуется смола в натриевой форме, используется натриевая соль. После каждой обработки смоле дают осесть и раствор вместе с маленькими частицами смолы декантируют. Когда все эти «маленькие частицы» полностью удалены, смолу переводят в требуемую кислую или солевую форму, промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре ниже 100° в течение небольшого времени [3]. Содержание воды должно достигать 20%. Не следует допускать пересушки смолы, так как в этом случае она гигроскопична и приводит к ошибочным результатам. Смолы, высушенные на воздухе, следует хранить в плотно закрытых сосудах для предотвращения изменения содержания влажности и, следовательно, изменения экспериментальных констант распределения $\mathscr{P}_n$, которые обычно определяются в миллилитрах на грамм высушенной смолы. Навеску воздушно-сухой смолы следует нагревать до постоянного веса при 105—110° так, чтобы можно было определить содержание влаги. Тогда коэффициенты распределения могут быть выражены в миллилитрах на грамм сухой смолы. В этой форме можно сравнивать результаты, полученные разными исследователями.

Величина $q_B$ определяется приведением в равновесие $m$ (*г*) воздушно-сухой смолы с $v$ (*мл*) водного раствора, содержащего B, A и фоновый электролит при постоянной температуре. Обычно используют около 0,1—0,5 *г* смолы и 15—100 *мл* раствора, и отношение $v/m$ следует выбирать так, чтобы получить $q_B \sim 10$ при $A=0$. Шуберт [52] советует менять $v/m$ для того, чтобы убедиться в обратимости реакции обмена. Распределение удобно проводить в закрытых пробирках или колбах при механическом перемешивании и также следует проверять, чтобы было достигнуто истинное равновесие. Равновесный раствор декантируют, фильтруют или отсасывают и аликвотную часть анализируют на общее содержание B. Так как загрузка смолы должна быть низкой, то B обычно присутствует в следовых концентрациях, и в этом случае особенно удобен радиометрический анализ. Однако также пригодны спектрофотометрия [14], полярография и другие методы анализа следовых количеств.

Концентрацию В в фазе смолы обычно определяют по разности с помощью соотношения

$$B_R = \frac{v}{m}(B_i - \delta B), \tag{11-7}$$

где $B_i$ — начальная концентрация В в водной фазе и $v\delta$ — равновесный объем водного раствора. Значение *коэффициента набухания* $\delta$ для смолы в водородной форме можно определить, приводя в равновесие $v$ (*мл*) стандартного раствора сильной кислоты с $m$ (*г*) смолы и измеряя полученную кислотность водной фазы [3]; аналогично, можно получить коэффициент набухания натриевой формы [14]. Прямое определение $B_R$ вымыванием или разрушением смолы усложнено из-за необходимости первой промывки смолы, свободной от водного раствора, и из-за возможного смещения равновесия [15]. Если используется эта методика, то промывку следует проводить особенно быстро [47] и результаты следует подставлять в уравнение (11-7) для проверки получения удовлетворительного баланса масс.

Концентрация свободного лиганда в водной фазе может быть либо непосредственно измерена, либо вычислена. Если используются следовые концентрации В и не происходит конкурирующее комплексообразование, то величину $a$ можно рассчитать с помощью приближения

$$a \sim A = \frac{A_i}{\delta}, \tag{11-8}$$

где $A_i$ — общая концентрация лиганда в исходном водном растворе. Если лиганд является сопряженным основанием слабой кислоты, то следует определять равновесную концентрацию водородных ионов в водной фазе (гл. 4, разд. 1).

Когда требуются измерения при постоянной загрузке $B_R$ смолы [3, 14, 20], то функция $q(A)_{B_i}$ должна быть определена для нескольких значений $B_i$. Тогда для каждой использованной величины $A$ могут быть построены кривые $q_B(B_R)_A$, которые после экстраполяции или интерполяции дадут искомую функцию $q_B(A)_{B_R}$ при данной загрузке.

## Б. Вычисление констант устойчивости

Интерпретация катионообменных измерений наиболее проста в случаях, когда распределяется только свободная центральная группа, т. е. где численный заряд на лиганде равен

заряду на центральной группе или больше него. Для таких систем уравнение (11-6) можно записать в виде

$$q_B = \frac{\mathscr{P}_0}{\sum_0^N \beta_n a^n}. \qquad (11\text{-}9)$$

Величину $\mathscr{P}_0$ можно получить измерением коэффициента распределения в отсутствие лиганда или экстраполяцией функции $q_B(a)$ на нулевую концентрацию свободного лиганда. Тогда

$$\frac{q_B}{\mathscr{P}_0} = \frac{1}{\sum_0^N \beta_n a^n} = \alpha_0 \qquad (11\text{-}10)$$

и константы устойчивости рассчитываются из функции $\alpha_0(a)$, как описано в гл. 5. Если образуются только первые два комплекса, параметры $\mathscr{P}_0$, $\beta_1$ и $\beta_2$ могут быть получены одновременно методом подбора и совмещений кривых (ср. гл. 5, разд. 3, А) из графика $\lg\ q_B$ от $\lg a$.

Методы этого типа использовались для изучения ряда комплексов, например, цитратов и некоторых дикарбоксилатов ионов металлов второй группы главной подгруппы [9, 51, 59] и таллия(I) [54], комплексов ионов актинидов с ЭДТА [12, 21], галогенидов таллия(I) [45] и различных органических [6, 22, 37] и неорганических [22, 42] фосфатных комплексов. Большая часть первых работ по дикарбоксилатным комплексам проводилась Шубертом и его сотрудниками при pH ~ 7,2 [35, 51—53]; опубликованные константы равновесия этих систем являются условными константами устойчивости [44], относящимися к реакциям типа

$$B + H_jA \rightleftharpoons BH_{j-x}A + xH$$

в растворах с постоянной кислотностью (ср. гл. 1, разд. 1, А).

Уравнение (11-10) также использовалось в вычислениях констант устойчивости для систем, в которых образуется один или несколько катионных комплексов, но распределяется только свободная центральная группа. Таким образом были интерпретированы данные по монокарбоксилатным и аминомонокарбоксилатным комплексам [34, 35, 52]. Эксперименты с радиоактивными ацетатными ионами показали, что комплексные катионы ацетатов марганца(II) и кобальта(II) не сорбируются на смоле [35]. Предположение, что $\mathscr{P}_1$ пренебрежимо мало по сравнению с $\mathscr{P}_0$, возможно, оправданно также для системы сульфата железа(III) [62], поскольку заряд на B равен трем, в то время как BA — только однозарядный.

Если адсорбируется более одной формы, расчеты усложняются. Для систем, в которых происходит распределение B и BA, уравнение (11-6) может быть записано в виде

$$q_B = \frac{\mathscr{P}_0 + \mathscr{P}_1 \beta_1 a}{\sum_0^N \beta_n a^n}. \qquad (11\text{-}11)$$

В системах, где BA является единственным комплексом, образованным в заметных концентрациях в водной фазе, величина $\beta_1$ может быть рассчитана из выражения

$$\beta_1 = \frac{\mathscr{P}_0 - q_B}{(q_B - \mathscr{P}_1 a)}, \qquad (11\text{-}12)$$

если известны величины $\mathscr{P}_0$ и $\mathscr{P}_1$. Хотя $\mathscr{P}_0 = (q_B)_{A=0}$ можно легко определить, непосредственно измерить $\mathscr{P}_1$ нельзя, если нельзя приготовить раствор, в котором $\alpha_1 = 1$. Поэтому некоторые исследователи пытались оценить реальные значения $\mathscr{P}_1$ [4, 57].

Однако значение $\beta_1$ можно получить из уравнения (11-12) и без знания любого предшествующего значения $\mathscr{P}_1$. Прямое решение двух или более совместных уравнений не дает надежных результатов, но, так как

$$\frac{\mathscr{P}_0 - q_B}{a} = \beta_1 q_B - \beta_1 \mathscr{P}_1, \qquad (11\text{-}13)$$

значения $\beta_1$ и $-\beta_1 \mathscr{P}_1$ могут быть получены соответственно из наклона графической зависимости $(\mathscr{P}_0 - q_B)/a$ от $q_B$ и соответствующего отрезка на оси ординат. Эта методика совершенно аналогична обработке спектрофотометрических данных $\mathscr{E}$, $a$ для систем, в которых $N = 1$ и независимо можно определить только $\varepsilon_0$, но не $\varepsilon_1$ (гл. 13, разд. 1, А).

Вычисление констант устойчивости еще более усложняется для систем, в которых $N \geqslant 2$ и $c_+ > 0$. Так как измерения по распределению следует проводить преимущественно при низкой и постоянной загрузке смолы, то метод соответственных растворов (гл. 3, разд. 2, А) не применим, даже если $q_B$ зависит только от $a$. Более того, поскольку $\mathscr{P}_{n-1} > \mathscr{P}_n$ для комплексов катиона с анионным лигандом (и $\mathscr{P}_{n-1} \sim \mathscr{P}_n$ для комплексов с незаряженным лигандом), график зависимости $q_B$ от $a$ не будет проходить через четкий максимум или минимум. Так, хотя уравнение (11-6) для $q_B(a)$ совершенно аналогично спектрофотометрическому соотношению (13-4), методы расчета $\beta_1$ и $\beta_2$ по координатам экстремального значения в спектрофотометрической функции $\mathscr{E}(a)$ для систем, в которых $N=2$ (гл. 13, разд. 1, Б),

нельзя использовать при изучении ионного обмена. В принципе, $(N+c_{+}+1)$ неизвестных параметров можно определить решением совместных уравнений, но эта методика не рекомендуется (см. стр. 108). Метод Фронеуса [14, 19] является единственной

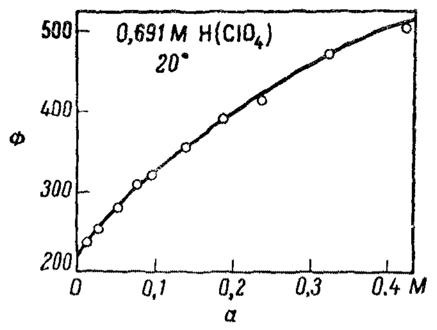



Рис. 62. Расчет $\phi_0$ [уравнения (11-14) и (11-16)] для системы хлорида индия (III) [3].

удовлетворительной обработкой, которую все еще используют для случая, когда $N>1$ и $0<c_{+}\leqslant 2$.

Метод Фронеуса (ср. [3]) использует функцию

$$\phi = \frac{\mathscr{P}_0/q_B - 1}{a}, \qquad (11\text{-}14)$$

которую можно рассчитать из измерений $q_B$ и $a$ при условии, что $\mathscr{P}_0$ определено. Тогда для систем, в которых $c_{+}\leqslant 2$, из уравнений (11-6) и (11-14) получаем

$$\phi = \frac{\beta_1 - \Upsilon_1 + (F_2 - \Upsilon_2)\,a}{1 + \Upsilon_1 a + \Upsilon_2 a^2}, \qquad (11\text{-}15)$$

где $\Upsilon_n = \mathscr{P}_n\beta_n/\mathscr{P}_0$ и $F_t = \sum_{n=t}^{n=N} \beta_n a^{n-t}$ [уравнение (5-55)]. Экстраполяция зависимости $\phi$ от $a$ на нулевую концентрацию свободного лиганда дает

$$\phi_0 = \lim_{a\to 0} \phi = \beta_1 - \Upsilon_1 \qquad (11\text{-}16)$$

(см. рис. 62). Получающееся значение $(\beta_1 - \Upsilon_1)$ используется для нахождения другой функции

$$f = \frac{(\mathscr{P}_0/q_B)\,[(\beta_1 - \Upsilon_1)\,a - 1] + 1}{a^2}. \qquad (11\text{-}17)$$

Из уравнений (11-14) и (11-15) следует, что

$$f = \frac{\beta_1(\beta_1 - \Upsilon_1) - \beta_2 + \Upsilon_2 + [(\beta_1 - \Upsilon_1)F_2 - F_3]a}{1 + \Upsilon_1 a + \Upsilon_2 a^2}, \qquad (11\text{-}18)$$

откуда

$$f_0 = \lim_{a \to 0} f = \beta_1(\beta_1 - \Upsilon_1) - (\beta_2 - \Upsilon_2). \qquad (11\text{-}19)$$

Из уравнений (11-14), (11-15) и (11-17) получаем

$$f = \beta_1\phi - F_2 + \Upsilon_2(\phi a + 1), \qquad (11\text{-}20)$$

откуда

$$\frac{f - f_0}{a} = \frac{\phi - \phi_0}{a}\beta_1 + \Upsilon_2\phi - F_3. \qquad (11\text{-}21)$$

Поэтому при низких концентрациях свободного лиганда график зависимости $(f - f_0)/a$ от $(\phi - \phi_0)/a$ является прямой линией с наклоном $\beta_1$. Если $\beta_1$ известно, член $(\beta_2 - \Upsilon_2)$ может быть вычислен по уравнению (11-19). Уравнения (11-14) и (11-20) приводят к выражениям

$$\vartheta = f - \beta_1\phi + \frac{\mathscr{P}_0(\beta_2 - \Upsilon_2)}{q_B a}, \qquad (11\text{-}22)$$

$$\vartheta = \beta_2\phi - F_3. \qquad (11\text{-}23)$$

Значение $\vartheta$ можно вычислить из уравнения (11-22), и значение $\beta_2$ определяется предельным наклоном

$$\lim_{\phi \to 0} \frac{d\vartheta}{d\phi} = \beta_2 \qquad (11\text{-}24)$$

графика зависимости $\vartheta$ от $\phi$ (рис. 63). Подстановка $\beta_2$ в уравнение (11-23) дает полином $F_3$, и так как соответствующие значения $a$ измерены, то константы устойчивости $\beta_3, \ldots, \beta_N$ могут быть рассчитаны из функции $F_3(a)$, как описано в гл. 5.

Следовательно, метод Фронеуса можно свести к следующему:

1. Определение $\mathscr{P}_0$ и функции $q_B(a)$.
2. Вычисление $\phi(a)$ по уравнению (11-14).
3. Построение графика $\phi(a)$ и экстраполяция на $a=0$ для получения $\phi_0$ [уравнение (11-16)].
4. Вычисление $f(a)$ по уравнению (11-17).
5. Построение графика $f(a)$ и экстраполяция на $a=0$ для получения $f_0$ [уравнение (11-19)].
6. Построние графика зависимости $(f - f_0)/a$ от $(\phi - \phi_0)/a$ для получения $\beta_1$ [уравнение (11—21)].
7. Вычисление $(\beta_2 - \Upsilon_2)$ по уравнению (11-19).
8. Вычисление $\vartheta(a)$ по уравнению (11-22).

9. Построение графика $\vartheta(\phi)$ и получение $\beta_2$ по предельному наклону кривой зависимости [уравнение (11-23)].

10. Вычисление $F_3(a)$ по уравнению (11-23).

11. Вычисление $\beta_3, \ldots, \beta_N$ из $F_3(a)$ (гл. 5).

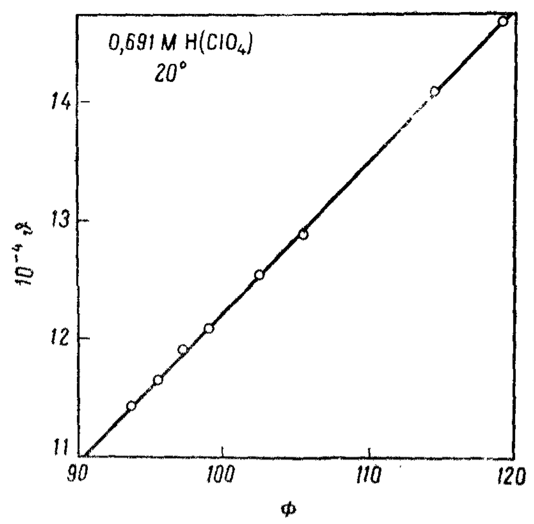



Рис. 63. Зависимость $\vartheta$ [уравнение (11-22)] от $\phi$ [уравнение (11-14)] для системы бромида индия (III) [3].

Если B и BA — единственные присутствующие катионы, то $c_+=1$, $\Upsilon_2=0$ и уравнение (11-20) принимает вид

$$f=\beta_1\phi-F_2. \tag{11-25}$$

Таким образом, если величина $\beta_1$ определена, то функция $F_2(a)$ и отсюда константы устойчивости $\beta_2, \ldots, \beta_N$ могут быть вычислены. Эта упрощенная методика иногда используется без серьезных ошибок даже для систем, в которых $c_+=2$, если величина $\mathscr{P}_2$ намного ниже величины $\mathscr{P}_0$ или $\mathscr{P}_1$. Так, например, сорбция однозарядного катиона $Ce(CH_3COO)_2^+$ настолько мала, что не влияет на вычисление констант устойчивости ацетатных комплексов церия(III) [19], однако влияние однозарядной формы более существенно в системе иодида индия [3]. В системах, где происходит распределение только свободной центральной группы, $c_+=0$, $\Upsilon_1=\Upsilon_2=0$, и уравнение (11-15) принимает вид уравнения (11-10).

Фронеус использовал приведенную выше обработку для определения констант устойчивости ацетатных комплексов ни-

келя(II) [15], меди(II) [14], церия(III) [19], сульфатных комплексов церия(III) [16] и тиоцианатных комплексов никеля(II) [17]; она была также использована другими исследователями для изучения комплексов галогенидов индия(III) [3, 55, 57, 58] и сульфатов индия(III) [57], для систем сульфохинальдината меди(II) [8], бромида свинца(II) [30], сульфата тория [63] и ацетата гадолиния [56].

### В. Другие возможные применения

*Исследования в смешанных водно-органических растворителях.* Хотя громадное большинство работ по количественному изучению катионного обмена проводилось в водных растворах, этот метод также успешно применялся при определении значений $\beta_1$ для галогенидов таллия(I) в водно-этанольных смесях [45]. Было найдено, что значение $\mathscr{P}_0$ увеличивается с увеличением содержания органического растворителя, но коэффициент набухания смолы (Цеокарб 225) оставался почти постоянным.

*Конкурирующие реакции.* В многочисленных случаях измерения $q_B$ были проведены для системы B, A, H, в которой лиганды (например, фосфат- или карбоксил-ионы) являются сопряженными основаниями слабых кислот. Однако катионообменный метод не пригоден при изучении конкурирующих реакций в системах B, $\mathfrak{B}$, A или B, A, $\mathfrak{A}$. Поскольку должны быть использованы следовые концентрации группы B, концентрация свободного лиганда определяется соотношением $A \sim a$, и поэтому присутствие вспомогательной центральной группы $\mathfrak{B}$ (гл. 4, разд. 3) не дает дополнительных сведений. Использование вспомогательного лиганда $\mathfrak{A}$ (гл. 4 разд. 4) также не дает никакого преимущества и лишь усложняет расчеты. Тремиллон [60] считает, что точные значения констант устойчивости слабых комплексов могут быть получены методом вымывания, который использует вспомогательный катион того же заряда, что и B. Однако так как требуются макроконцентрации B и $\mathfrak{B}$, то коэффициенты активности в фазе смолы невозможно поддерживать постоянными. Поэтому систему B, A лучше всего изучать в отсутствие вспомогательных форм одним из выше описанных методов.

*Распределение лиганда.* В 1922 г. Гюнтер-Шульце измерил распределение хлорид-ионов между катионитом и водным раствором, содержащим ионы меди(II) [23]. Его интерпретация результатов была ошибочна [48], и, по-видимому, никаких последующих измерений распределения лигандов не было проведено. Если коэффициенты активности постоянны в каждой

фазе, то коэффициент распределения лиганда определяется выражением

$$q_A = \frac{A_R}{A} = \frac{\sum_{0}^{c+} n\mathscr{P}_n\beta_n b a^n}{a + \sum_{0}^{N} n\beta_n b a^n}. \qquad (11\text{-}26)$$

Решение уравнения (11-26) довольно затруднительно. Если используются следовые концентрации группы В, то $A \sim a$ и

$$q_A = \sum_{0}^{c+} n\mathscr{P}_n\beta_n b a^{n-1}. \qquad (11\text{-}27)$$

При этих условиях нельзя рассчитать раздельные значения констант распределения и констант устойчивости. При макроконцентрациях В величины $\mathscr{P}_n$ чувствительны к загрузке смолы (см. гл. 11, разд. 1, А). Более того, поскольку $q_A$ зависит как от $a$, так и от $b$, то необходимо большее число измерений $q_A$, $A$, $B$, и их интерпретация (ср. гл. 10, разд. 3) намного сложнее, чем обработка данных $q_B$, $A$. Поэтому определение коэффициента распределения лиганда не рекомендуется.

## Г. Выводы

Катионный обмен не является ни относительно точным, ни относительно удобным методом для определения констант устойчивости большинства систем. Функцию $q_B(a)$ невозможно определить с такой же точностью, которую часто получают в потенциометрии, а интерпретация данных включает $(c_+ + 1)$ параметров в дополнение к искомым величинам $\beta_n$. Так как $B$ не может меняться в большой области концентраций, то этот метод ограничивается моноядерными системами. Более того, возникают заметные изменения $q_B$ от $a$, если лигандом является анион. Однако метод пригоден для изучения систем, в которых $B$ следует сохранять очень низким (например, вследствие образования полиядерных форм при макроконцентрациях или из-за большой радиоактивности или недостаточного количества группы В). Наиболее удобно, когда происходит распределение только центральной группы, но для катионного обмена были получены обнадеживающие результаты, которые согласуются с данными других методов в системах с $c_+ > 0$ [14, 15, 17, 19].

## 2. АНИОННЫЙ ОБМЕН

Анионный обмен, так же как и катионный, может быть применен для изучения комплексообразования между положительно заряженной центральной группой и отрицательно заряженным лигандом. Однако его использование осложнено тем, что в добавление к анионным комплексам на смоле также адсорбируются лиганд и анион фонового электролита. Поэтому состав обменника и, следовательно, коэффициенты активности в фазе смолы будут сильно меняться в зависимости от состава водной фазы, если в макроконцентрации присутствует более чем один тип аниона. В таких случаях коэффициент распределения является чрезвычайно сложной функцией от $a$. Поэтому для изучения анионного обмена нельзя применять фоновый электролит, если лиганд не присутствует в микроконцентрациях. Но часто оказывается, что для образования анионных комплексов необходимы высокие концентрации свободного лиганда. В благоприятных случаях коэффициенты активности в обменнике можно считать постоянными, если используются следовые концентрации группы B и если обменник насыщен лигандом. Однако анионообменный метод имеет тот большой недостаток, что поскольку не может быть использована постоянная ионная среда, то нельзя контролировать коэффициенты активности в водной фазе.

Фронеус [18] был первый, кто попытался количественно обработать результаты анионного обмена для комплексов металлов. Его метод был значительно расширен Маркусом и Корьеллом [5, 41], Фоминым и его сотрудниками [10, 11]. Так как редко возможна строгая интерпретация данных по анионному обмену, то здесь будет дано лишь краткое описание этого метода. Адсорбцию анионного комплекса $BA_c$ можно представить реакцией

$$BA_c + s(A)_R \rightleftarrows (BA_c)_R + sA, \tag{11-28}$$

где

$$c - s = \frac{z_B}{z_A} \tag{11-29}$$

для комплексов с центральной группой $B^{z_B+}$ и лигандом $A^{z_A-}$. Коэффициент распределения центральной группы между обменником и водным раствором определяется уравнением

$$q_B = \frac{[BA_c]_R}{\sum_0^N [BA_n]} = \frac{\mathcal{K}_c^* \{A\}_R^s}{\sum_0^N \frac{\beta_n^*}{\beta_c^*} \{A\}^{n-c+s}}, \tag{11-30}$$

где

$$\mathscr{K}_c^* = \frac{[BA_c]_R \{A\}^s}{[BA_c] \{A\}_R^s}$$

является *смешанной* константой обмена реакции (11-28) и

$$\beta_n^* = \frac{[BA_n]}{\{B\} \{A\}^n} = \frac{{}^T\beta_n}{\gamma_{BA_n}}$$

является *смешанной* константой устойчивости формы $BA_n$. Так, если $q_B$ можно измерить в зависимости как от $\{A\}$, так и от $\{A\}_R$, то параметры $\beta_n^*$ можно рассчитать по уравнению (11-30) при условии, что, во-первых, реакция (11-28) применима для одного (но не обязательно интегрального) значения $s$, во-вторых, $\mathscr{K}_c^*$ существенно не зависит от $\{A\}$ и, в-третьих, отношения $\gamma_{BA_c}/\gamma_{BA_n}$ и, следовательно, $\beta_n^*/\beta_c^*$ заметно не меняются в зависимости от $\{A\}$ в области, в которой преобладает форма $BA_n$.

## А. Методика эксперимента

При изучении комплексов металлов также находят применение сильноосновные четвертичные аммониевые смолы (например, Дауэкс-1, Дауэкс-2 или Амберлит IR 400), которые обычно используются как аниониты, хотя также подходят сильноосновные сульфированные смолы [36]. Жидкие аниониты состоят из раствора амина (например, три-*н*-октиламин [1]) в бензоле или подобном органическом растворителе. Перед опытом смолы следует привести к экспериментальным условиям попеременной промывкой разбавленной щелочью и раствором, содержащим лиганд. Затем их переводят в солевую форму, промывают и высушивают на воздухе. Содержание влажности и коэффициент набухания определяются так же, как и для катионообменных смол.

Лучше всего определить коэффициент распределения центральной группы приведением раствора в равновесие с навесками смолы, как описано в разд. 1, А гл. 11. Если используется жидкий обменник, то концентрация амина в органической фазе и концентрация водородных ионов в водной фазе должны оставаться постоянными для того, чтобы не менялись обменная способность и коэффициенты активности в обменнике [1]. Коэффициент распределения между жидким обменником и водным раствором можно измерить, как описано в разд. 1, Б гл. 10.

Методом вымывания были также получены значения $q_B$ для распределения смола — жидкость [32, 38]. Небольшое ко-

личество смолы, насыщенное радиоактивной группой В, помещается наверху колонки обменника. Центральную группу затем вымывают раствором, содержащим лиганд. Обработку повторяют для ряда элюентов с различными концентрациями лиганда. На рис. 64 показана типичная колонка. Объем элюента,

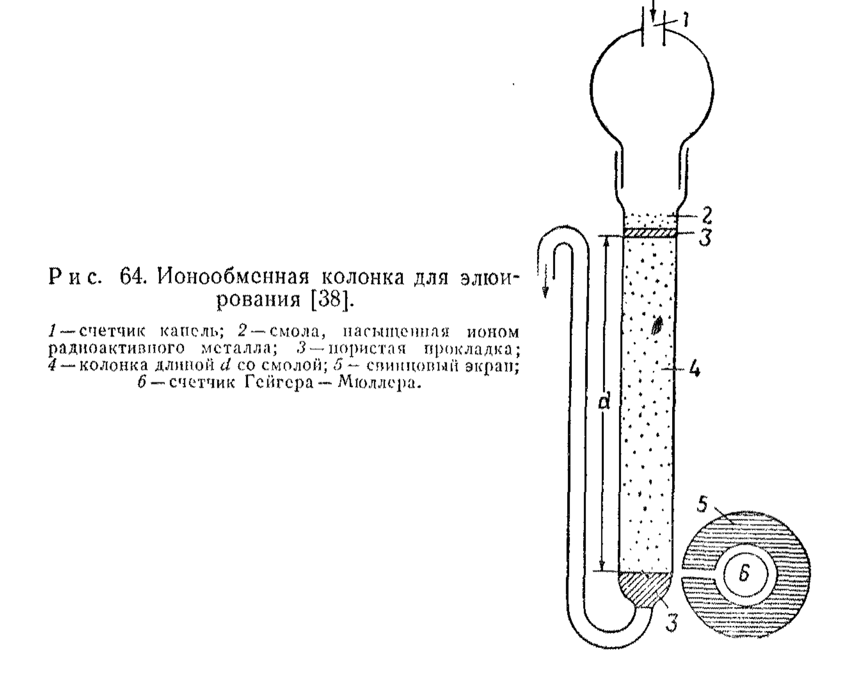



Рис. 64. Ионообменная колонка для элюирования [38].

*1* — счетчик капель; *2* — смола, насыщенная ионом радиоактивного металла; *3* — пористая прокладка; *4* — колонка длиной *d* со смолой; *5* — свинцовый экран; *6* — счетчик Гейгера — Мюллера.

входящий в колонку, измеряют или с помощью бюретки [32], или с помощью отсчета капель, используя фотоэлемент [24]. В элюате постоянно определяют радиоактивность экранированным счетчиком Гейгера — Мюллера с окошком, направленным на основание колонки. Величину $q_B$ для каждого элюента можно рассчитать из соотношения [38]

$$q_B = w^{-1}v - w^{-1}il/\pi r^2, \qquad (11\text{-}31)$$

где $w$ — вес смолы, *г*; $l$ — длина колонки, *см*; $r$ — внутренний радиус, *см*; $v$ — объем элюента, необходимый для максимальной радиоактивности элюата; $i$ — частичный промежуточный объем смолы. Величину $i$ находят измерением скорости вымывания несорбированного иона [31] или определением изменения

объема, вызванного добавлением водного раствора к воздушно-сухой смоле [29]; относительные достоинства этих двух методов обсуждаются Форслингом [13].

В системах, содержащих только следовые концентрации центральной группы, $a \sim A$ и концентрацию свободного лиганда в водной фазе можно легко определить аналитическим путем. Тогда величина {A} вычисляется из соотношения $\{A\} = A\gamma_{\pm}$ при условии, что известно значение среднего коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ соли $X_{z_A}A_{z_X}$.

Так как $X_{z_A}A_{z_X}$ может в некоторой степени пропитывать обменник, величина $\{A\}_R$ зависит от концентрации свободного лиганда в водной фазе, а также от емкости обменника. Возможно, что эта «пропитка» электролитом незначительна для жидких обменников [50], но может быть велика для смол, находящихся в соприкосновении с растворами электролита с концентрацией $>1M$. Из равновесия Доннана Маркус и Корьелл [41] вывели соотношение

$$\{A\}_R = \{A\} \left( \frac{z_A [A]_R}{z_X [X]_R} \right)^{z_A (z_A + z_X)^{-1}}, \tag{11-32}$$

где значения $[A]_R$ и $[X]_R$ — концентрации A и X в фазе смолы с поправкой на количество, сорбированное стеклянным порошком такого же измельчения. Таким образом, $\{A\}_R$ можно вычислить из уравнения (11-32), если известны {A}, $[A]_R$ и $[X]_R$. С другой стороны, если уже имеются величины $\gamma_{\pm R}$ для одинаковых систем смола — электролит, $\{A\}_R$ можно получить с помощью уравнения (11-32) из измерений $[A]_R$. Значения $\{A\}_R$ могут быть отнесены к произвольно выбранной точке $\{A\}_R^0$, которая соответствует значению $\{A\}=1$ в водном растворе (см. ниже). Требуемое отношение $\{A\}_R/\{A\}_R^0$ получается из уравнения (11-32) или, более удобно, измерением коэффициента распределения $q_Y$ инертного аниона $Y^{z_Y -}$ в зависимости от {A}. Тогда из уравнения (11-32) следует, что

$$\frac{\{A\}_R}{\{A\}_R^0} = \{A\} \left( \frac{q_Y}{q_Y^0} \right)^{z_A / z_Y}, \tag{11-33}$$

где $q_Y^0$ — коэффициент распределения Y при $\{A\}=1$.

### Б. Вычисление параметров $\overset{*}{\beta}_n$

Маркус и Корьелл ([5, 41] ср. [5а]) определяют функцию

$$q_B^0 = q_B \left( \frac{\{A\}_R^0}{\{A\}_R} \right)^s = \frac{\mathscr{K}_{c,s}^0 \overset{*}{\beta}_c}{\sum\limits_0^N \overset{*}{\beta}_n \{A\}^{n-c+s}}, \qquad (11\text{-}34)$$

где $\mathscr{K}_{c,s}^0 = \overset{*}{\mathscr{K}}_c(\{A\}_R^0)^s$. Поскольку $\{A\}_R^0$ постоянно для данной системы смола — электролит, то предполагается, что $\mathscr{K}_{c,s}^0$ также постоянно. Поэтому исправленный коэффициент распределения $q_B^0$ не зависит от $\{A\}_R$. Остается проблема нахождения правильного значения $s$ для реакции (11-28). Если $\{A\}_R$ не меняется в широких пределах при данных условиях, можно предположить, что $s$ постоянно. Тогда из уравнений (11-29) и (11-34) следует

$$\frac{d \lg q_B^0}{d \lg \{A\}} = c - s - \bar{n} = z_B z_A^{-1} - \bar{n}. \qquad (11\text{-}35)$$

Таким образом, если известно, какие формы преобладают в водном растворе в изучаемой области концентраций, правильное значение $s$ можно найти методом подбора. В жидких анионитах и в других системах, для которых растворимость электролита в обменнике пренебрежимо мала,

$$\{A\}_R = \{A\}_R^0 = \text{Обменная емкость},$$

$$q_B = q_B^0$$

и не требуется знания $s$. Если $q_B^0$ вычислено в виде функции от $\{A\}$, то из уравнения (11-34) можно получить $N+1$ параметров $\mathscr{K}_{c,s}^0, \overset{*}{\beta}_1, \ldots, \overset{*}{\beta}_N$ одним из методов расчета констант устойчивости из функции $\sum\limits_0^N \beta_n a^n(a)$, описанных в гл. 5, например подбором и совмещением кривых [38, 39, 41], графическим дифференцированием [10] или последовательной экстраполяцией [1].

Аниониты использовались для определения значений $\overset{*}{\beta}_n$ для систем: хлорида [39] и тиосульфата [38] серебра(I), оксалата кобальта [11], хлорида таллия(III) [27], хлоридов [40, 41] и бромидов [28, 41] кадмия и цинка, сульфата уранила(VI) [33] и гликоля бората [49]. С помощью жидкого обменника были также изучены комплексы сульфата уранила [1]. Приведенная выше обработка была использована для расчета $\overset{*}{\beta}_n$ по литературным данным для ряда комплексов ионов металлов [2, 41].

Однако величины параметров, полученных методом анионного обмена, можно рассматривать лишь как приближенные значения констант устойчивости из-за изменений коэффициентов активности в обеих фазах. Так как возможно, что изменения $\overset{*}{\beta}_n$ от состава среды будут наименьшими для форм с низким ионным зарядом, то для нейтральной формы $BA_{z_B/z_A}$ будет наиболее надежным приближением $\overset{*}{\beta}_n \sim \beta_n$. Хотя не следует придавать большое значение полученным величинам $\overset{*}{\beta}_n$ для других комплексов, тем не менее анионообменный метод пригоден для получения полуколичественной информации о формах, присутствующих в растворах, которые содержат высокие концентрации анионного лиганда. Такие комплексы трудны для изучения любым методом.

## В. Распределение лиганда

Константы устойчивости можно также рассчитать из измерений распределения лиганда между водным раствором и анионитом, который не насыщен относительно А. Наннинга [43] определил распределение три-, ди- и монофосфатов аденозина между анионитом и растворами, содержащими различные общие концентрации ионов кальция и магния. Было сделано предположение, что происходит распределение только свободного лиганда. Поскольку в растворе присутствует лишь первый комплекс, коэффициент распределения лиганда определяется выражением

$$\varphi_A = \frac{A_R}{A} = \frac{a_R}{a + [BA]} = \frac{\mathscr{P}_A}{1 + \beta_1 b} = \frac{\mathscr{P}_A}{1 + \beta_1 \left(B - A + A_R \mathscr{P}_A^{-1}\right)}, \quad (11\text{-}36)$$

где $\mathscr{P}_A = a_R/a$ — константа распределения лиганда, которая может быть получена как значение $\varphi_A$ в отсутствие ионов металла. Тогда по данным $\varphi_A$, $B$, $A$ можно рассчитать значение $\beta_1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen K. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4133 (1958).
2. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part II: Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1958.
3. Carleson B. G. F., Irving H., J. Chem. Soc., **1954**, 4390.
4. Connick R. E., Mayer S. W., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1176 (1951).
5. Coryell C. D., Marcus Y., Bull. Research Council Israel, **4**, 90 (1954).
5a. Danon J., J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 112 (1960).

6. Di Stefano V., Neuman W. F., J. Biol. Chem., **200**, 759 (1953).
7. Djurfeldt R., Samuelson O., Acta Chem. Scand., **11**, 1209 (1957).
8. Engan S., Univ. Bergen Arbok, Naturvitenskap. Rekke № **4** (1958); Chem. Abs., **52**, 8694 (1958).
9. Feldman I., Toribara T. Y., Havill J. R., Neuman W. F., J. Am. Chem. Soc., **77**, 878 (1955).
10. Фомин В. В., Федорова Л. Н., Синьковский В. В., Андреева М. А., ЖФХ, **29**, 2042 (1955).
11. Фомин В. В., Синьковский В. В., ЖНХ, **1**, 2316 (1956).
12. Foreman J. K., Smith T. D., J. Chem. Soc., **1957**, 1752.
13. Forsling W., Arkiv Kemi, **5**, 489 (1953).
14. Fronaeus S., Acta Chem. Acand., **5**, 859 (1951).
15. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **6**, 1200 (1952).
16. Fronaeus S., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 317 (1952).
17. Fronaeus S., Acta Chem. Scand, **7**, 21 (1953).
18. Fronaeus S., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 1 (1953).
19. Fronaeus S., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 19 (1953).
20. Fronaeus S., Proc. Symposium on Co-ordination Chem., Danish Chem. Soc., Copenhagen, 1953, p. 61.
21. Fuger J., J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 332 (1958).
22. Gosselin R. E., Coghlan E. R., Arch. Biochem. Biophys., **45**, 301 (1953).
23. Günther-Schulze A., Z. Elektrochem., **28**, 89, 387 (1922).
24. Herber R. H., Irvine J. W., J. Am. Chem. Soc., **78**, 905 (1956).
25. Högfeldt E., Arkiv Kemi, **7**, 561 (1954).
26. Högfeldt E., Ekedahl E., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **4**, 1471 (1950).
27. Horne R. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 338 (1958).
28. Horne R. A., Holm R. H., Meyers M. D., J. Phys. Chem., **61**, 1661 (1957).
29. Huffman E. H., Lilly R. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2902 (1951).
30. Karlsson C., неопубликованные данные.
31. Ketelle B. H., Boyd G. E., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2800 (1947).
32. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 9 (1951).
33. Kraus K. A., Nelson F., in Hamer W. J., Ed. The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
34. Li N. C., Doody E., White J. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5859 (1957).
35. Li N. C., Westfall W. M., Lindenbaum A., White J. M., Schubert J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5864 (1957).
36. Lindebaum S., Boyd G. E., Myers G. E., J. Phys. Chem., **62**, 995 (1958).
37. Malmström B. G., Arch. Biochem. Biophys., **49**, 335 (1954).
38. Marcus Y., Acta Chem. Scand., **11**, 619 (1957).
39. Marcus Y., Bull. Research Council Israel, **A8**, 17 (1959).
40. Marcus Y., J. Phys. Chem., **63**, 1000 (1959).
41. Marcus Y., Coryell C. D., Bull. Research Council Israel, **A8**, 1 (1959).
42. Mayer S. W., Schwartz S. D., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5106 (1950).
43. Nanninga L. B., J. Phys. Chem., **61**, 1144 (1957).
44. Ringbom A., J. Chem. Educ., **35**, 282 (1958).
45. Rossotti F. J. C. [и др.], в печати.
46. Rossotti F. J. C., Rossotti H., Acta Chem. Scand., **10**, 957 (1956).
47. Salmon J. E., Revs. Pure and Appl. Chem. Australia, **6**, 24 (1956).
48. Samuelson O., IVA, **17**, 17 (1946).
49. Sargent R., Rieman W., J. Phys. Chem., **60**, 1370 (1956).
50. Schindewolf U., Z. Elektrochem., **62**, 335 (1958).
51. Schubert J., Ann. Rev. Phys. Chem., **5**, 436 (1954).

52. Schubert J., in Glick D., Ed.: Methods of Biochemical Analysis, vol. 3, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
53. Schubert J., Lind E. L., Westfall W. M, Pfleger R., Li N. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4799 (1958).
54. Schufle J A., D'Agastino C., J. Phys. Chem., **60**, 1623 (1956).
55. Schufle J. A., Eiland H. M., J. Am. Chem. Soc., **76**, 960 (1954).
56. Sonesson A., Acta Chem. Scand., **13**, 1437 (1959).
57. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 173 (1954).
58. Sundén N., Svensk Kem. Tidskr., **66**, 345 (1954).
59. Tompkins E. R., Mayer S. W., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2859 (1947).
60. Trémillon B., Bull. Soc. chim. France, **1958**, 1483.
61. Ward M., Welch G. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 395 (1956).
62. Whiteker R. A., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3081 (1953).
63. Zielen A. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5022 (1959).

ГЛАВА 12

# КРИОСКОПИЯ, ЭБУЛЛИОСКОПИЯ И ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Методы для изучения коллигативных свойств раствора описаны подробно Боннаром, Димбатом и Строссом [4]. За исключением криоскопии, эти методы мало используются для определения констант устойчивости. По-видимому, осмометрия не применялась для определения константы равновесия, в то время как эбуллиоскопия и измерение давления пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, использовались для измерения числа присутствующих растворенных частиц. Измерение давления пара чаще применяется для систем, в которых одна из растворенных форм является летучим веществом. Тогда концентрацию летучего растворенного вещества можно определить измерением его парциального давления.

## 1. КРИОСКОПИЯ

Разность температур $\theta$ между точкой замерзания $T$ чистого растворителя R и точкой замерзания разбавленного раствора определяется уравнением Льюиса и Ранделла [29]

$$\theta (1 + \zeta\theta + \ldots) = -\lambda^0 [\mathrm{R}] \ln \{\mathrm{R}\}, \tag{12-1}$$

где

$$\zeta = \frac{1}{T} - \frac{\Delta C_p}{2\,\Delta \mathrm{H}_f} \tag{12-2}$$

и

$$\lambda^0 = \frac{\mathcal{R} T^2}{[\mathrm{R}]\,\Delta \mathrm{H}_f}, \tag{12-3}$$

$\Delta \mathrm{H}_f$ — молярная скрытая теплота плавления растворителя, $\Delta C_p$ — разность между молярными удельными теплотами жидкого и твердого растворителя при температуре $T$. Уравнение (12-1) является разложением в ряд Тейлора $\mathcal{R} \ln \{\mathrm{R}\}$ относительно $\theta$. Высшими членами пренебрегают, если $\theta^2/T^2 \ll 1$. Для

разбавленного раствора, содержащего ряд растворенных форм $S_i$,

$$\ln\{R\} = -\frac{\Phi S}{[R]}, \qquad (12\text{-}4)$$

где $S = \sum_i [S_i]$. Таким образом,

$$\theta(1 + \zeta\theta + \ldots) = \lambda^0 \Phi S, \qquad (12\text{-}5)$$

где $\Phi$ — осмотический коэффициент раствора в соответствующей концентрационной шкале. Так, если известно изменение $\Phi$ от концентрации, то понижение точки замерзания является мерой общего числа растворенных форм при условии, что известны значения $\zeta$ и $\lambda^0$ растворителя. Для большинства разбавленных растворов $\zeta\theta \ll 1$, и уравнение (12-5) принимает вид

$$\frac{\theta}{\lambda^0} = \Phi S \qquad (12\text{-}6)$$

при условии, что не требуется никакой поправки [14] на уменьшение концентрации растворителя, вызванное реакцией с растворенным веществом.

Хотя на основе измерений точек замерзания еще в начале XX столетия были вычислены константы кислотной диссоциации альдегидов [2, 13] и константа равновесия реакции хромат — бихромат [40], криоскопия не применялась достаточно широко для количественного изучения равновесия частично из-за необходимости особой тщательности при проведении опыта для получения точных результатов, частично из-за изменения осмотического коэффициента от концентрации. Осмотические коэффициенты связаны со средними коэффициентами активности уравнением Гиббса — Дюгема

$$\Phi = 1 + \frac{1}{[S]} \int_0^{[S]} [S]\, d \ln \gamma_{\pm} \qquad (12\text{-}7)$$

для раствора, содержащего один электролит с концентрацией [S]; для смешанных электролитов можно вывести более сложные выражения [35]. Так как изучение водных растворов, содержащих ионные формы, обычно проводилось в отсутствие фонового электролита, наблюдаемое понижение точки замерзания является функцией как концентрационных членов, так и коэффициентов активности [6, 24, 32]. Правильная интерпретация таких измерений чрезвычайно трудна даже тогда, когда присутствует только один комплекс. Расчеты упрощаются, если все формы не заряжены, например, при изучении молекулярных

комплексов [7, 9, 18, 22, 23] или реакций полимеризации (см. гл. 16 разд. 1). Хотя даже в этих случаях строгая интерпретация измерений в концентрированных растворах должна включать осмотические коэффициенты и коэффициенты активности [7, 9, 17, 18], часто предполагается, что в разбавленном растворе для электронейтральных молекул эти коэффициенты приблизительно равны единице. Было найдено [14], что даже ионные растворенные формы ведут себя идеально в концентрированных растворах серной кислоты, и в этой среде [14, 15, 16] были получены константы равновесия для ряда систем кислота — основание.

Однако, работая с насыщенным раствором инертного электролита при температуре *эвтектики* или температуре *перехода*, вероятно, возможно контролировать коэффициенты активности в водных ионных растворах. Если фоновая соль достаточно хорошо растворима, чтобы быть в значительном избытке по отношению к другим растворенным формам, можно предположить, что осмотический коэффициент не зависит от малых изменений концентрации растворенного вещества. Понижение эвтектической температуры тогда определяется уравнением

$$\theta = \lambda S, \tag{12-8}$$

где $\lambda$ — *криоскопическая константа* для данной температуры и ионной среды. В табл. 12-1 приведены примеры фоновых элек-

*Таблица 12-1*

**Фоновые электролиты, используемые в криоскопии**

| *Электролит* | Концентрация насыщенного раствора при температуре перехода, *моль/кг* | Фазы, находящиеся в равновесии | Температура, °С | *Литература* |
|---|---|---|---|---|
| $KNO_3$ | 1,150 | Раствор соли—эвтектика | —2,831 | 27, 39 |
| $KClO_3$ | 0,258 | Раствор соли—эвтектика | —0,800 | 27 |
| $KClO_4$ | 0,048 | Раствор соли—эвтектика | —0,163 | 27, 36 |
| $Na_2SO_4$ | 3,50 | $Na_2SO_4$, $10H_2O$—$Na_2SO_4$ | 32,383 | 30б, 42 |

тролитов, которые использовались в количественных криоскопических работах. Ряд исследователей получили одну или самое большее две константы равновесия для систем, которые были изучены криоскопическим методом при постоянной ионной силе (например, очень слабых кислот [39, 42], оснований [39] и сульфатных комплексов ионов металлов [26]).

## А. Методика эксперимента

Так как в ряде экспериментов значения θ могут колебаться в пределах доли градуса, то нужна особая тщательность для получения точных криоскопических данных [4]. Влагу следует полностью удалить из неводных растворов [8, 31], если точно не известно содержание воды [14]. Первоначальная криоскопическая методика Бекманна включала переохлаждение, и, даже если применялись поправки [14, 20], она могла привести к ошибкам в измерении точки замерзания концентрации растворенного вещества [8].

Для точной работы наиболее пригоден дифференциальный терморавновесный метод, подробно описанный Брауном и Пру [6]. Два сосуда Дьюара помещаются в термостат при температуре $T$ плавления, эвтектики или перехода. Каждый сосуд снабжается крышкой со встроенными термоэлементами, воздушной мешалкой и трубками для отбора проб, слива раствора и выхода воздуха. В каждый сосуд вводят соответствующую размельченную твердую фазу при температуре $T$ вместе с чистым растворителем или ионной средой, охлажденными до той же температуры. Аликвотная часть $v_1$ (*мл*) удаляется из одного сосуда Дьюара и замещается тем же объемом предварительно охлажденного исходного раствора, содержащего исследуемые формы. Когда достигнуто термическое равновесие, записывают потенциал термоэлемента, отбирают аликвотную часть $v_2>v_1$ (*мл*) и анализируют. С помощью ранее приготовленной калибровочной кривой по потенциалу термоэлемента находят разность температур между двумя сосудами. Затем добавляют объем $v_2$ (*мл*) исходного раствора и измерение повторяют. Таким образом, может быть получен ряд значений θ для растворов с увеличивающейся концентрацией. Используя эту методику, Браун и Пру достигли точности ±0,0002°. Париссакис и Шварценбах [30б] описали недифференциальный равновесный метод, который требовал небольшие количества растворенного вещества и позволял измерять $T$ с точностью ±0,001°.

Метод кривой оттаивания, хотя и хуже выше описанных методов, более предпочтителен, чем методика Бекманна, так как можно точно определить концентрацию раствора. С помощью термисторов как термочувствительных элементов Джонсон и Краус [24] получили точность ±0,002° в работе по водным растворам фторида уранила.

Криоскопическая константа соответствующего растворителя или ионной среды определяется с помощью вещества, для которого число частиц в растворе известно. Так, трифенилметан использовался для определения значения $\lambda^0$ бензола, так как

известно, что в этом растворителе он полностью мономерен. Кенттэмаа [26] определил значение $\lambda$ для эвтектики лед — перхлорат калия с помощью растворов соляной и азотной кислот и хлорида натрия, которые, как предполагается, полностью диссоциированы. Для каждого растворенного вещества величину $\theta$ следует определять при нескольких значениях концентраций. Значение $\lambda$ рассчитывают по уравнению (12-8), а $\lambda^0$ — по уравнению (12-6), предполагая, что осмотический коэффициент равен единице. Тогда искомую криоскопическую константу получают экстраполяцией соответствующих значений $\lambda$ или $\lambda^0$ на бесконечное разбавление [26, 31].

## Б. Интерпретация полученных данных

Хотя ряд исследователей изучали равновесие при таких условиях, когда можно было предположить, что коэффициенты активности остаются постоянными, соотношение между использованными уравнениями и обычной обработкой моноядерного ступенчатого равновесия не было сразу очевидным. Если справедливо уравнение (12-8), тогда

$$\theta\lambda^{-1} = S = A + B - \sum_{0}^{N} n\,[\mathrm{BA}_n] = A + B\,(1 - \bar{n}) \qquad (12\text{-}9)$$

при условии, что к системе не добавляется никакая другая форма, кроме центральной группы и лиганда ([36] ср. [43]). Таким образом, если криоскопическая константа $\lambda$ предварительно определена, лигандное число $\bar{n}$ можно вычислить из измерений $\theta$, $B$ и $A$. Тогда соответствующую концентрацию свободного лиганда рассчитывают из соотношения

$$\bar{n} = \frac{A - a}{B}, \qquad (3\text{-}4)$$

за исключением того случая, когда комплексы настолько устойчивы, что $\bar{n} \sim A/B$ и $a$ не отличается от нуля. Константы устойчивости можно рассчитать из функции $\bar{n}(a)$, как описано в гл. 5.

При изучении электролитов соединение $\mathrm{B}_q\mathrm{A}_p$ часто является единственным источником как для B, так и для A. В таких случаях

$$A = pq^{-1}\,B \qquad (12\text{-}10)$$

и уравнение (12-9) принимает вид

$$\theta\lambda^{-1} = B\,(pq^{-1} + 1 - \bar{n}). \qquad (12\text{-}11)$$

Общие концентрации $B$ и $A$ можно изменять независимо, добавляя B и A в виде солей некомплексующихся аниона и

катиона соответственно и позволяя участвовать этим ионам в общей концентрации присутствующих форм. Например, если добавляют $B(NO_3)_{z_B}$ и $Na_{z_A}A$, тогда $[NO_3]=z_B B$ и $[Na]=z_A A$. Следовательно, из уравнения (12-9)

$$\theta\lambda^{-1} = A + B + [NO_3] + [Na] - \sum_0^N n[BA_n] = A(1+z_A) + B(1+z_B-\bar{n}). \quad (12\text{-}12)$$

Если A или B добавляют в виде солей, которые имеют общий ион с фоновым электролитом, то уравнение (12-11) должно быть преобразовано для того, чтобы учесть осаждение, вызванное добавлением этих ионов к насыщенной ионной среде. Так, если две соли $K_{z_A}A$ и $B(ClO_4)_{z_B}$ добавляют к насыщенному раствору перхлората калия при эвтектической температуре $T$, равновесные концентрации ионов калия и перхлорат-ионов определяются выражениями

$$[K] = \mathscr{S} + z_A A - x, \quad (12\text{-}13)$$

$$[ClO_4] = \mathscr{S} + z_B B - x, \quad (12\text{-}14)$$

где $\mathscr{S}$ — растворимость перхлората калия в воде при температуре $T$, $x$ — уменьшение концентрации из-за осаждения. Так как произведение растворимости определяется уравнением

$$[K][ClO_4] = \mathscr{S}^2 = (\mathscr{S} + z_A A - x)(\mathscr{S} + z_B B - x), \quad (12\text{-}15)$$

величину $x$ можно вычислить при условии, что $\mathscr{S}$ предварительно определено. Значение $\bar{n}$ можно снова рассчитать из соответствующей формы уравнения (12-12):

$$\theta\lambda^{-1} = A(1+z_A) + B(1+z_B-\bar{n}) - 2x. \quad (12\text{-}16)$$

В разбавленных растворах $(Az_A+Bz_B)\sim 2x$ и уравнение (12-16) принимает вид уравнения (12-9). Поэтому лучше прибавлять B и A в виде солей тех форм, из которых состоит ионная среда.

Интерпретация криоскопических данных наиболее трудна, если осмотический коэффициент нельзя считать постоянным. Измерения в растворах электролитов можно обработать, рассчитывая средний коэффициент активности $\gamma_\pm$ по одной из расширенных форм уравнения Дебая — Хюккеля (гл. 2). Соответствующий осмотический коэффициент находят из уравнения (12-7), что делает возможным расчет предварительного значе-

ния $\bar{n}$. Затем получают приближенные значения $a$ и $\beta_n$ и используют их для расчета более точного значения ионной силы $\mu$. Величины $\mu$, $\gamma_\pm$, $\Phi$, $\bar{n}$, $a$ и $\beta_n$ уточняют последовательным приближением. Даже в простейшем случае ассоциации ионов симметричного электролита с образованием одного незаряженного комплекса ВА полученное значение $\beta_1$ зависит от произвольного выбора параметров в уравнении Дебая — Хюккеля ([6], ср. [20а]). Если образуется несколько комплексов, то этим методом получаются еще более ненадежные результаты.

Если ни А, ни В не являются электролитами, то можно изучить отклонения от идеального поведения в растворах, содержащих только А или В. Гласс и Мэджин [17] получили функции $\gamma_A(a)$ и $\gamma_B(B)$ из измерений $\theta_A$, $a$ и $\theta_B$, $b$ с помощью уравнения Льюиса и Рандалла [29]

$$\ln \gamma_S = -\int_0^{[S]} \mathbf{j}\, d \ln [S] - \mathbf{j} + \mathbf{c} \int_0^{[S]} \frac{\theta}{[S]}\, d\theta \qquad (12\text{-}17)$$

для растворов, содержащих одно растворенное вещество S; здесь $\mathbf{j} = 1 - \theta/\lambda[S]$, $\mathbf{c}$ — постоянная для данного растворителя. Поэтому для растворов, в которых $a=b$, произведение $\gamma_A\gamma_B ab$ можно рассчитать как функцию $a$ и использовать ее для нахождения степени диссоциации молекулярного комплекса ВА. Если это соединение растворяется в чистом растворителе, то $A=B$ и средний стехиометрический коэффициент активности $\gamma_{набл}$ для продуктов диссоциации А и В рассчитывается из выражения [29]:

$$\ln \gamma_{набл} = -\int_0^{A} \mathbf{j}' d \ln A - \mathbf{j}' + \mathbf{c} \int_0^{A} \frac{\theta}{2A}\, d\theta, \qquad (12\text{-}18)$$

где $\mathbf{j}' = 1 - \theta/2\lambda A$. Так как $a=b$ и $(A\gamma_{набл})^2 = \gamma_A\gamma_B ab$, то можно найти величину $a$, соответствующую экспериментальному значению $(A\gamma_{набл})^2$, из графика зависимости $\gamma_A\gamma_B ab$ от $a$. Более того, поскольку измерены функции $\theta_A(a)$ и $\theta_B(b)$, то вклад $\theta_{AB}$ недиссоциированного комплекса в экспериментальное понижение $\theta_{эксп}$ точки замерзания при этой концентрации свободного лиганда можно найти из выражения

$$\theta_{AB} = \theta_{эксп} - \theta_A - \theta_B. \qquad (12\text{-}19)$$

Тогда коэффициент активности комплекса можно рассчитать по его концентрации $[AB] = A - a$ с помощью уравнения (12-17). Этот тип обработки был использован для вычисления отноше-

ния активностей

$$r_{\beta_1} = \frac{[AB]\,\gamma_{AB}}{(A\gamma_{\text{набл}})^2}$$

для образования ряда молекулярных комплексов типа 1 : 1 в органических растворителях [7, 9, 17, 18]. Несмотря на подразумеваемое предположение, что функция $\gamma_S([S])$ для данной формы не зависит от концентрации любого другого растворенного вещества, в этом методе, возможно, заключается меньше неопределенности, чем в интерпретации криоскопических данных для неидеальных растворов электролитов.

Применение криоскопии для изучения равновесия самоассоциации рассматривается в разд. 1 гл. 16.

### В. Применимость метода

Криоскопия — слишком негибкий метод, чтобы широко использоваться для изучения равновесия в растворе. Измерения в данной среде ограничиваются одной температурой, а именно точкой плавления, эвтектики или перехода. Более того, значения θ, полученные для растворов с разной концентрацией, не строго изотермичны. Если используется солевой фон для обеспечивания постоянной ионной среды, то раствор должен быть насыщен фоновым электролитом. Выбор фоновой соли ограничивается солями, которые имеют подходящие эвтектические точки или точки перехода и достаточно растворимы для поддержания постоянства коэффициентов активности. Метод не пригоден для изучения систем, которые участвуют в конкурирующих реакциях с протонами (например, комплексы ионов металлов, которые легко гидролизуются, или комплексы лигандов, которые являются сопряженными основаниями слабых кислот). Несмотря на эти ограничения, точная криоскопия может дать полезную информацию о комплексообразовании в некоторых типах систем при условии, что коэффициенты активности не меняются и что измерения подвергаются соответствующему математическому анализу [например, с помощью уравнения (12-9)].

## 2. ЭБУЛЛИОСКОПИЯ

Разность температур $\theta_e$ между точкой кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, и точкой кипения чистого растворителя определяется выражением, совершенно аналогичным уравнению (12-6). Таким образом, $\theta_e$ является также мерой активности растворителя и отсюда числá присутствующих частиц растворенного вещества,

В первом приближении

$$\frac{\theta_e}{\lambda_e^0} = \Phi S, \tag{12-20}$$

где *эбуллиоскопическая константа* $\lambda_e^0$ связана с молярной теплотой испарения растворителя $\Delta \mathbf{H}_e$ выражением

$$\lambda_e^0 = \frac{\mathcal{R}T^2}{[\mathrm{R}]\,\Delta \mathbf{H}_e}. \tag{12-21}$$

Поэтому константы равновесия можно получить из измерений точек кипения методами, аналогичными описанным для криоскопических данных в гл. 12 (разд. 1) и гл. 16 (разд. 1). Однако для количественных работ этот метод используется в меньшей степени, поскольку повышение точек кипения может быть измерено менее точно, чем понижение точек замерзания. Кроме того, нельзя использовать фоновый электролит для контроля осмотических коэффициентов. Подобно криоскопии, эбуллиоскопия не является строго изотермическим методом, но ее преимущество заключается в том, что точка кипения раствора или растворителя может меняться с изменением давления, и поэтому она не ограничена одной температурой. Так, Аллен и Кальдин [1] изучили димеризацию карбоновых кислот в бензоле при температуре 50—80° с помощью дифференциального терморавновесного метода, подобного методу, описанному для криоскопии. Давление контролировалось с точностью ±0,1 *мм рт. ст.* с помощью маностата. Константы димеризации, вычисленные по уравнению (12-20) в предположении, что $\Phi = 1$, хорошо согласовались с результатами, полученными другими методами (ср. гл. 16). Бурьон и Руйер [4а] использовали подобный метод при изучении комплексов галогенидов цинка и ртути(II).

## 3. ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Так как парциальное давление растворителя или растворенного вещества пропорционально его активности, общее давление пара над раствором является мерой активностей компонентов при условии, что сделаны поправки на отклонения от законов идеальных газов. Так, при благоприятных условиях измерение давления пара над раствором или парциального давления одного из растворенных веществ может дать информацию о равновесии в жидкой фазе. Случаи, когда все растворенные формы не летучи и когда одна или несколько растворенных форм летучи, удобно рассмотреть по отдельности.

## А. Растворы, содержащие нелетучие растворенные вещества

Давление пара p над раствором, содержащим только нелетучие вещества, связано с давлением пара $p_0$ над чистым растворителем выражением

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Phi S}{[R]} . \qquad (12\text{-}22)$$

Так, если осмотический коэффициент Ф известен или предполагают, что он равен единице, то сумму концентраций растворенных форм можно рассчитать по относительному понижению давления пара. С другой стороны, средние стехиометрические ионные коэффициенты активности электролитов можно вычислить из экспериментальных значений Ф, предполагая, что растворенное вещество полностью диссоциировано [34, 35]. Если эти коэффициенты активности заметно отклоняются от значений, которые должны получаться по расширенному уравнению Дебая — Хюккеля, то соответствующие константы устойчивости можно рассчитать, как описано в гл. 2.

Этот метод был использован как для изучения полимеризации незаряженных форм в органических растворителях (гл. 16, разд. 1), так и для определения стехиометрических коэффициентов активности электролитов в воде. В большинстве случаев использовался изопиестический метод. Исследуемый раствор и раствор второго растворенного вещества в том же растворителе приводились в равновесие в паровой фазе при постоянной температуре. Достижение равновесия ускоряется, если откачивать воздух из прибора и если начальные давления пара двух растворов почти одинаковы. Когда равновесие достигнуто, концентрации двух растворов определяются химическим анализом [34] или дилатометрией [28, 44, 45]. Из уравнения (12-22) следует, что

$$\Phi_1 S_1 = \Phi_2 S_2 \qquad (12\text{-}23)$$

для разбавленных растворов, содержащих растворенные вещества $S_1$ и $S_2$. При изучении самоассоциации незаряженных форм (гл. 16, разд. 1) предполагалось, что осмотические коэффициенты были равны единице. Тогда, если известно, что в использованном растворителе растворенное вещество $S_2$ полностью мономерно, а также известно значение $S_2$, то можно найти значение $S_1$. Кроме того, поскольку определена общая концентрация $B$ вещества $S_1$, то можно найти функцию $B(S)$ и, следовательно, рассчитать искомые константы ассоциации. Изопиестические измерения в водных растворах электролитов были интерпретированы в предположении, что как $S_1$, так и $S_2$ полностью диссо-

циированы. Тогда известны $S_1$ и $S_2$, и если определен независимо осмотический коэффициент $\Phi_2$ вещества $S_2$, то можно рассчитать значение $\Phi_1$ и отсюда средний стехиометрический коэффициент активности вещества $S_1$.

Из многочисленных других методов, основанных на измерении давления пара над раствором, содержащим нелетучие растворенные вещества [19, 35], по-видимому, только один применялся для изучения равновесия. В принципе, это психрометрический метод [11, 21]. Каплю растворителя и каплю раствора помещают в сосуд, содержащий пар растворителя при давлении насыщения $p_0$. Так как $p_0 > p$, то пар будет конденсироваться на капле раствора, вызывая повышение температуры, но на капле растворителя не будет происходить конденсации. Таким образом, две капли будут отличаться по температуре на величину $\Delta T$, которая пропорциональна разности давлений их паров. Величину $\Delta T$ удобно определить с помощью термопары или пары термисторов, константу пропорциональности можно найти с помощью раствора, в котором поведение растворенного вещества известно. При изучении полимеризации амидов в бензоле Дэвис и Томас [11] использовали дифенил в качестве стандарта и предполагали, что все осмотические коэффициенты равны единице. Используя растворы с известной концентрацией дифенила, они откалибровали прибор так, что искомую величину $S_1$ можно было получить прямо по разности сопротивлений термисторов (ср. гл. 16).

Метод измерения давления пара, подобно эбуллиоскопии, не пригоден для количественного изучения ионных равновесий, кроме самых простых случаев, так как для контроля коэффициентов активности нельзя использовать фазовый электролит. Однако метод полезен для исследования равновесий в растворах, содержащих незаряженные формы, поведение которых близко к поведению идеальных растворов. Хотя метод с измерением давления пара менее точен, чем криоскопия или эбуллиоскопия, он имеет то большое преимущество, что может проводиться в широкой области температур, при которых растворитель является жидкостью. Более того, результаты, полученные изопиестическим методом, изотермичны.

### Б. Растворы, содержащие летучие растворенные вещества

Парциальное давление пара $p_S$ летучего вещества S связано с его концентрациями $[S]_v$ и $[S]$ в парах и в растворе соответственно выражением

$$p_S = [S]_v\, p = [S]\, p_S^0, \qquad (12\text{-}24)$$

где $p$ — общее давление пара, $p_S^0$ — парциальное давление вещества S, когда его концентрация в растворе равна единице. Если раствор не слишком разбавлен, то следует внести поправки на отклонение от идеального поведения в обеих фазах, концентрации должны быть выражены в мольных долях; тогда $p_S^0$ представляет давление пара чистого компонента. Если применимо уравнение (12-24), то коэффициент распределения вещества S между жидкостью и паром постоянен и можно рассчитать значение [S] из $p_S$ при условии, что $p_S^0$ вычислено с помощью растворов известной концентрации. Например, концентрация недиссоциированного хлористого водорода и отсюда его константа устойчивости определяются по величине $p_{HCl}$ для водного раствора соляной кислоты в сочетании с величиной $p_{HCl}^0$ для чистого хлористого водорода [33, 47]. Аананалогичный метод использовался для изучения ассоциации галогенводородных кислот с апротонными растворителями [30a].

Имеется несколько типов экспериментальных методик для измерения парциальных давлений. Мак-Глашан и Растоджи [30] использовали равновесие для изучения комплексообразования в смесях хлороформа и диоксана. Жидкость и пар приводили в равновесное состояние в течение нескольких часов и время от времени подавали внешнее давление для того, чтобы убедиться, кипит ли жидкость при нужной температуре. Когда было достигнуто равновесное состояние, измерили давление и проанализировали навески кипящей жидкости и сконденсированного пара. Так как давления паров чистых компонентов при той же температуре были определены, то свободные концентрации хлороформа и диоксана в жидкой фазе вычислялись из уравнения (12-24) в предположении, что не было образовано летучих комплексов. Были введены поправки на отклонения от идеального поведения в газовой фазе. Получающиеся данные $A$, $B$, $a$, $b$ были затем интерпретированы на основе комплексообразования.

Изопиестический метод измерения давления пара использовали Скайфе и Тиррелл [37] для определения концентраций свободного брома в водных растворах, содержащих бромид-ионы. Водные растворы брома (один с перхлоратом натрия, другой с перхлоратом и бромидом натрия) с одинаковым значением ионной силы помещали в два отсека прибора Джонса и Каплана для установления равновесия [25]. Прибор вращался в термостате таким образом, что пары брома проходили поочередно через каждый из растворов. Когда было достигнуто равновесие, общая концентрация брома в растворе бромида определялась аналитически. Так как парциальное давление брома одина-

ково для обоих растворов, то концентрацию свободного брома определяли анализом растворов, которые не содержали бромид-иона. Поэтому можно было рассчитать константы устойчивости форм $Br_3^-$ и $Br_5^-$. Когда эти величины были известны, метод использовался для определения концентрации свободных бромид-ионов в растворах, содержащих ртуть(II) [38], и, следовательно, для вычисления констант устойчивости бромидных комплексов ртути(II) (ср. гл. 4, разд. 2).

Испарительный метод для определения парциальных давлений также применялся для изучения равновесия в растворе. Саттон и его сотрудники [12] пропускали известный объем сухого азота над раствором триметиламина в циклогексане. Конденсат и жидкий остаток анализировали и строили калибровочную кривую, связывая концентрацию амина в конденсате с концентрацией его в растворе. Затем тот же самый объем газа пропускали над раствором триметиламина и фенола (нелетучий) в циклогексане. Концентрацию свободного амина в растворе, соответствующую найденной концентрации в конденсате, находили по калибровочной кривой. Так как общие концентрации амина и фенола были известны, то можно было рассчитать константы устойчивости амино-фенольного комплекса. Раньше подобными, но менее точными методами исследователи измеряли концентрации свободных недиссоциированных кислот (хлорноватистой [41] и цианистоводородной [5]) в водных растворах. Результаты использовались для оценки значений $\beta_1^H$ хлорноватистой и цианистоводородной кислот и для расчета концентрации свободных цианид-ионов в растворах, содержащих цианидные комплексы металлов. Испарительный метод также использовался Я. Бьеррумом для определения концентрации свободного аммиака при исследовании аммиакатов меди(II) [3].

Измерение распределения между жидкостью и паром является точным и удобным методом для определения равновесной концентрации растворенного вещества. Измерения могут быть выполнены изотермически в широкой области температур, и коэффициенты активности в водных растворах могут контролироваться с помощью фонового электролита. Даже если коэффициенты активности меняются, измерения парциального давления растворенного вещества, которое пропорционально активности одной формы, легче интерпретировать, чем измерения давления пара растворителя или других коллигативных свойств раствора, которые зависят от суммы концентраций растворенных веществ, а также от осмотического коэффициента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Allen G., Caldin E. F., Trans. Faraday Soc., **49**, 895 (1953).
2. Auerbach F., Ber., **38**, 2833 (1905).
3. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd., **11**, № 5 (1931).
4. Bonnar R. U., Dimbat M., Stross F. H., Number-average Molecular Weights, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
4a. Bourion F., Rouyer E., Ann. chim. (Paris), **10**, 182, 263 (1928).
5. Britton H. T. S., Dodd E. N., J. Chem. Soc., **1931**, 2332; **1935**, 100.
6. Brown P. G. M., Prue J. E., Proc. Roy. Soc. London, **A232**, 320 (1955).
7. Burnham W. R., Madgin W. M., J. Chem. Soc., **1936**, 1303; **1937**, 606.
8. Bury C. R., Jenkins H. O., J. Chem. Soc., **1934**, 688.
9. Chiorboli P., Morisi G., Gazz. chim. ital., **84**, 1066 (1954).
10. Davies M., Hallam H. E., Trans. Faraday Soc., **47**, 1170 (1951).
11. Davies M., Thomas D. K., J. Phys. Chem., **60**, 763, 767 (1956).
12. Denyer R. L., Gilchrist A., Pegg J. A., Smith J., Tomlinson T. E., Sutton L. E., J. Chem. Soc., **1955**, 3889.
13. von Euler H., Ber., **39**, 344 (1906).
14. Gillespie R. J., Hughes E. D., Ingold C. K., J. Chem. Soc., **1950**, 2473.
15. Gillespie R. J., Solomons C., J. Chem. Soc., **1957**, 1796.
16. Gillespie R. J., Robinson E. A., J. Chem. Soc., **1957**, 4233.
17. Glass H. M., Madgin W. M., J. Chem. Soc., **1933**, 193, 1431; **1934**, 1292.
18. Glass H. M., Madgin W. M., Hunter F., J. Chem. Soc., **1934**, 260.
19. Glasstone S., Textbook of Physical Chemistry, 2d ed., D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1946.
20. Gold V., Hawes B. W. V., Tye F. L., J. Chem. Soc., **1952**, 2167.
20a. Guggenheim E. A., Discussions Faraday Soc., № 24, 53 (1957).
21. Hill A. V., Proc. Roy. Soc. London, **A127**, 9 (1930).
22. Измайлов Н. А., Франк А. К., Укр. хим. ж., **22**, 557 (1956).
23. Измайлов Н. А., Партсхаладзе К. П., Укр. хим. ж., **22**, 156, 167 (1956).
24. Johnson J. S., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4436 (1952).
25. Jones G., Kaplan B. B., J. Am. Chem. Soc., **50**, 1600 (1928).
26. Kenttämaa J., Suomen Kemistilehti, **29B**, 59 (1956).
27. Kenttämaa J., Acta Chem. Scand., **12**, 1323 (1958).
28. Lassettre E. N., Dickinson R. G., J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
29. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1923.
30. McGlashan M. L., Rastogi R. P., Trans. Faraday Soc., **54**, 496 (1958).
30a. O'Brien S. J., Bobalek E. G., J. Am. Chem. Soc., **62**, 3227 (1940).
30б. Parissakis G., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **41**, 2042 (1958).
31. Porter G. B. Baughan E. C., J. Chem. Soc., **1958**, 744.
32 Randall M., Allen C., J. Am. Chem. Soc., **52**, 1814 (1930).
33. Robinson R. A., Trans. Faraday Soc., **32**, 743 (1936).
34. Robinson R. A., Sinclair D. A., J Am. Chem. Soc., **56**, 1830 (1934).
35. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
36. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., J. Phys. Chem., **63**, 1041 (1959).

37. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V., J. Chem. Soc., **1958**, 386.
38. Scaife D. B., Tyrrell H. J. V., J. Chem. Soc., **1958**, 392.
39. Schaal R., J. Chim. Phys., **52**, 719 (1955).
40. Sherrill M. S., J. Am. Chem. Soc., **29**, 1641 (1907).
41. Soper F. G., J. Chem. Soc., **125**, 2227 (1924).
42. Souchay P., Schaal R., Bull. soc. chim. France, **1950**, 819.
43. Steiner R. F., Arch. Biochem. Biophys., **47**, 56 (1953).
44. Wall F. T., Banes F. W., J. Am. Chem. Soc., **67**, 898 (1945).
45. Wall F. T., Rouse P. E., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3002 (1941).
46. Wolf K. L., Metzger G., Ann., **563**, 157 (1949).
47. Wynne-Jones W. K. F., J. Chem. Soc., **1930**, 1064.

ГЛАВА 13

# ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Исследования поглощения видимого и ультрафиолетового света уже давно используются для получения информации о равновесии в растворе. Однако, так как оптическая плотность раствора зависит от специфического фактора интенсивности (коэффициента экстинкции), а также от концентрации каждой поглощающей формы, интерпретация измерений часто усложняется, если присутствует несколько комплексов. Метод непрерывных изменений (метод Жоба) и другие ненадежные методы, которые все еще часто применяются для вычисления констант устойчивости из спектрофотометрических данных, критически разобраны в разд. 2, Б гл. 3. Настоящая глава рассматривает главным образом более точные методы обработки измерений поглощения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. В этой главе также рассматривается использование позднее разработанных областей спектроскопии и близко с ними связанных поляриметрических и магнитооптических методов для изучения равновесия в растворе.

Так как изменения энергии, которые исследуются в различных областях спектра, связаны с различными типами ядерных, электронных или молекулярных изменений, то определенные области спектроскопии могут дать информацию о концентрации форм соответствующих классов. Например, рамановская спектроскопия пригодна для изучения равновесия в растворе, только если получающийся комплекс в основном ковалентен, в то время как ионные пары можно иногда обнаружить с помощью ультрафиолетовой спектрофотометрии [148]. Так измерения Белла и Пэнхарста [16] в УФ-области указывают на существование комплекса TlOH, хотя его рамановский спектр нельзя наблюдать в концентрированных растворах гидроокиси таллия(I). Подобным образом спектр поглощения для внешнесферного комплекса, или ионной пары, $Co(NH_3)_5 \cdot H_2O^{3+}SO_4^{2-}$ отличается от спектра формы $Co(NH_3)_5H_2O^{3+}$ только в ультрафиолетовой области, в то время как внутрисферный комплекс $Co(NH_3)_5SO_4^+$ обладает новой полосой поглощения в видимой области спектра. Поэтому с помощью данных в обеих областях

спектра Този и Таубе могли определить равновесное отношение концентраций двух моносульфатных комплексов иона пентааммиаката кобальта(III) $[Co(NH_3)_5H_2O^{3+}SO_4^{2-}]/[Co(NH_3)_5SO_4^{+}]$ [123].

## 1. ПОГЛОЩЕНИЕ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ

Многие формы имеют электронные переходы в близких к ультрафиолетовой и видимой областях спектра, и интенсивности соответствующих полос поглощения широко используются как мера концентраций различных присутствующих форм. Измеренная величина является *оптической плотностью* раствора при длине волны $\lambda$ и определяется выражением

$$A_s = \lg \frac{\text{Интенсивность падающего света}}{\text{Интенсивность прошедшего света}} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (13\text{-}1)$$

Ранние работы в видимой области включали измерения поглощения визуальным наблюдением интенсивности света, но в 1924 г. фон Хальбан и Эберт сообщили об определении константы диссоциации пикриновой кислоты с помощью фотоэлектрического колориметра [61]. Первым исследованием равновесия, основанным на ультрафиолетовом поглощении, по-видимому, была работа Штенштрема и Голдсмита [150] в 1926 г. по диссоциации тирозина. В настоящее время оптическую плотность раствора можно измерять при любой длине волны, начиная от 186 до 1000 $m\mu$, с помощью промышленных фотоэлектрических спектрофотометров [63]. Эти приборы, некоторые из которых снабжены самописцами, в основном заменили визуальные колориметры и спектрографы для точной работы (ср. [8, 22, 118, 137]).

Кортюм [92] показал, что оптическая плотность ряда разбавленных растворов, которые содержат только одну форму S, может быть описана законом Бера [76], а именно:

$$A_s = l\varepsilon_S [S], \quad (13\text{-}2)$$

где $l$ — длина кюветы и $\varepsilon_S$ — коэффициент экстинкции формы S. Кажущиеся отклонения от закона Бера часто вызваны ошибками в методике или инструментальными факторами, которые подробно рассмотрены Голдрингом и др. [52]. Для точной работы растворы следует удалять и заменять, не вынимая кювет. В ультрафиолетовой области следует применять ячейки из кварцевого стекла и, если измерения проводят в области длин волн $\lambda \leqslant 220$ $m\mu$, растворы не должны содержать растворенный кислород [65]. Патроны кювет должны быть термо-

статированы для того, чтобы не было заметного подъема температуры за счет прохождения света через раствор.

Ошибки могут быть вызваны следующими инструментальными факторами:

1) спектральной неоднородностью света;

2) нелинейностью показаний фотоэлемента;

3) многократным отражением света от поверхностей кюветы, которое увеличивает фактическую длину луча в несколько раз по сравнению с величиной $l$;

4) непараллельностью света, вызывающей отклонение действительного оптического пути от $l$ и непопадание многократно отраженного света на фотоэлемент.

Факторы 1, 2 и 4 зависят от надежности спектрофотометра. Ошибки, обусловленные факторами 3 и 4, могут быть значительно уменьшены, если сравниваются два раствора почти одинаковой оптической плотности [33, 43, 95, 117]. Таким образом, отношение коэффициентов экстинкции двух растворов, содержащих разные концентрации $[S]_1$ и $[S]_2$, можно определить, сравнивая длины двух кювет, которые содержат растворы с одинаковой оптической плотностью. Так как

$$\frac{\varepsilon_{S,\,1}}{\varepsilon_{S,\,2}}=\left(1+\frac{A_{s,\,1}-A_{s,\,2}}{A_{s,\,2}}\right)\frac{[S]_2\,l_2}{[S]_1\,l_1}\,, \qquad (13\text{-}3)$$

необходимо знать лишь приближенное значение $A_{s,\,2}$ при условии, что $(A_{s,\,1}-A_{s,\,2})/A_{s,\,2}\ll 1$. Хиски [68] указал, что этот метод имеет еще и то преимущество, что логарифмическая шкала на спектрофотометре удобна для точных измерений в нулевой области. Если не используются стандартные растворы с высокой оптической плотностью, в лучшем случае измерения ограничиваются областью $0{,}7\gtrsim A_s\gtrsim 0{,}1$. Эффективная длина кюветы, при которой не нарушается параллельность лучей, может быть определена с помощью раствора, спектр которого похож на спектр исследуемого раствора и который точно подчиняется закону Бера [33]. Если соблюдены все соответствующие экспериментальные предосторожности, то точность измерений в ультрафиолетовой и видимой областях приближается к точности результатов, полученных другими физическими методами [14].

Однако, даже если полностью исключить ошибки, вызванные так называемыми инструментальными факторами, рассмотренными выше, неподчинение закону Бера может наблюдаться при высоких концентрациях по причине взаимодействия между соседними группами S, которое обусловливает изменение в коэффициенте экстинкции [42, 93, 94]. Более того, коэффициент экстинкции, по-видимому, зависит иногда от природы и

концентрации других растворенных форм, даже в таких системах, в которых не предполагают комплексообразования. Например, фон Хальбан, Кортюм и Зайлер [62] показали, что коэффициент экстинкции 2,4-динитрофенола меняется под действием высоких концентраций инертных солей. Однако часто трудно определить, постоянен ли $\varepsilon_S$ для данной формы в присутствии ряда других форм. Пози и Таубе [123] нашли, что замена перхлората натрия перхлоратом магния в растворах, содержащих ионы $Co(NH_3)_6^{3+}$, $SO_4^{2-}$ и $Co(NH_3)_6SO_4^+$ при постоянной ионной силе, вызывает заметное увеличение оптической плотности. Можно предложить ряд объяснений, например:

1. Даже при постоянной ионной силе изменения состава среды могут вызвать изменения коэффициентов активности (гл. 2, разд. 1) и, следовательно, концентраций поглощающих форм.

2. Изменение концентрации перхлорат-иона может изменить число перхлорат-ионов, связанных как с $Co(NH_3)_6^{3+}$, так и с $Co(NH_3)_6SO_4^+$, и, следовательно, действует как на концентрации, так и на коэффициенты экстинкции этих форм.

3. Различные интенсивности полей ионов натрия и магния могут изменять коэффициенты экстинкции поглощающих форм [123].

Подобные результаты были получены Бейлем и др. для растворов, которые содержали ион $UO_2Cl^+$ [14], и в этом случае трудно интерпретировать результаты каким-то определенным образом [152]. Если возможно, следует всегда проверять независимость коэффициента экстинкции каждой исследуемой формы от состава раствора в области используемых концентраций [79]. Хотя коэффициенты экстинкции часто не зависят от концентрации растворенного вещества, они чувствительны к изменениям гидратации, вызванным большими изменениями в составе растворителя [23, 83, 147]. Поэтому не подтверждается возможность использования значений коэффициентов экстинкции, определенных в одном растворителе для объяснения измерений, проведенных в другом [118]. Значение $\varepsilon_S$ будет, конечно, также зависеть от температуры [123, 147].

В последующем обсуждении предполагается, что коэффициенты экстинкции всех форм постоянны, если не оговорено особо. Оптическая плотность раствора, который содержит формы A и $BA_n$ $(n>0)$, определяется по уравнению

$$A_s = l\left(b\sum^{N}\varepsilon_n\beta_n a^n + \varepsilon_A a\right) = l\,(B\mathfrak{G} + \varepsilon_A a)\,, \qquad (13\text{-}4)$$

где $\varepsilon_n$ коэффициент экстинкции формы $BA_n$ и

$$\mathcal{E} = \sum_0^N \varepsilon_n a_n.$$

Так как спектры поглощения различных форм часто значительно отличаются друг от друга, обычно имеется ряд длин волн, при которых оптическая плотность наиболее чувствительна к изменениям концентрации свободного лиганда. Если возможно, измерения следует проводить при ряде длин волн, связанных с различными спектральными полосами, чтобы избежать перекрывания полос смешанных и полиядерных форм или более высоких моноядерных комплексов. Например, измерения при одной длине волны могут иногда совпадать с образованием только первого моноядерного комплекса BA, для которого могут быть вычислены кажущиеся константа устойчивости и коэффициент экстинкции; однако отсутствие более высоких комплексов может быть установлено только при условии, что те же значения $\beta_1$ и $\varepsilon_1$ получены из измерений в разных областях спектра [98, 116]. Измерения при разных длинах волн можно также использовать для обнаружения внутри- и внешнесферных комплексов ионов переходных металлов [123, 148] (см. стр. 324). Более того, часто оказывается возможным выбрать одну или несколько длин волн, при которых некоторые коэффициенты экстинкции (например, $\varepsilon_A$ или $\varepsilon_0$) равны нулю или, если необходимо, при которых функция $A_s(a)$ проходит через экстремальные значения (см. стр. 334).

Если нельзя найти подходящую длину волны, то оптические плотности $A_{s,\lambda}$, полученные при различных длинах волн $\lambda$, можно соединить в одну составную функцию

$$\mathbf{C} = \sum_{\lambda} g_\lambda A_{s,\lambda}. \tag{13-5}$$

Весовые факторы $g_\lambda$ выбираются так, чтобы функция $\mathbf{C}(a)$ имела экстремальное значение. Тогда если $A_s$ заменяется на $\mathbf{C}$, то уравнение (13-4) становится таким:

$$\mathbf{C} = l\left[b\sum_0^N\left(\sum_\lambda g_\lambda \varepsilon_{n,\lambda}\right)\beta_n a^n + \left(\sum_\lambda g_\lambda \varepsilon_{A,\lambda}\right)a\right] \tag{13-6}$$

и константы устойчивости можно вычислить из данных $\mathbf{C}$, $a$ с помощью методов, описанных ниже для данных $A_s$, $a$.

Так как молярные коэффициенты экстинкции могут меняться от 0 до $\sim 10^4$ в ультрафиолетовой и видимой областях и поскольку длина кюветы может быть от 0,1 *см* до 25 *см*, то оптическую плотность измеряют довольно точно в широких преде-

лах концентраций, особенно если применяются стандартные растворы с высокой оптической плотностью [33, 68].

Поскольку уравнение (13-4) содержит $(2N+2)$ параметров, то нельзя определенно интерпретировать измерения $A_s$ и $a$, за исключением простейших случаев. Однако обычно можно определить $\varepsilon_A$ независимо с помощью растворов, содержащих только неассоциированные лиганды, или измерением оптической плотности как функции $B$ и экстраполяцией на $B=0$ [50]. Подобным образом часто получают $\varepsilon_0$ независимо из растворов, которые не содержат лиганд, и данное значение $\varepsilon_n$ можно определить, если в определенной области концентрации свободного лиганда существует только данный комплекс $BA_n$.

Выбор метода для расчета констант устойчивости по спектрофотометрическим данным определяется сложностью системы и числом коэффициентов экстинкции, которые можно определить независимо. Ниже приводятся примеры обработки различных данных.

### А. Системы, в которых $N = 1$

*Данные $A_s$, $a$, $B$.* Впервые измерения этого типа были использованы для количественного изучения равновесия в период 1912—1916 гг., когда ряд авторов [120, 136, 145] рассчитали значения р$K$ для кислотно-основных индикаторов по колориметрическим измерениям оптической плотности раствора как функцию концентрации водородных ионов.

Когда присутствует только первый комплекс, уравнение (13-4) можно преобразовать в уравнение

$$\mathscr{E} = \frac{A_s - l\varepsilon_A a}{Bl} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1\beta_1 a}{1 + \beta_1 a}. \qquad (13\text{-}7)$$

Величину $\mathscr{E}$ можно получить из измерений $A_s$ и $a$ при условии, что $B$ и $l$ известны и что $\varepsilon_A$ равно нулю или предварительно определено. Тогда поскольку

$$\frac{\mathscr{E} - \varepsilon_0}{a} = \beta_1(\varepsilon_1 - \mathscr{E}) \quad \text{и} \quad \frac{\mathscr{E} - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \mathscr{E}} = \beta_1 a,$$

то искомую константу устойчивости можно найти графически по наклону линейной зависимости $(\mathscr{E} - \varepsilon_0)/a$ от $(\varepsilon_1 - \mathscr{E})$ или $(\mathscr{E} - \varepsilon_0)/(\varepsilon_1 - \mathscr{E})$ от $a$ при том условии, что обе величины $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_1$ известны. С другой стороны, значение $\lg \beta_1$ получается как отрезок, отсекаемый на оси ординат соответствующих логарифмических зависимостей. Методы этого типа особенно удобны для определения значений $\beta_1^{\text{H}}$ моноосновных кислот, поскольку $\varepsilon_0$

и $\varepsilon_1$ могут быть обычно измерены, если $3 \leqslant \lg \beta_1^H = pK \leqslant 10$ [79]. Ввиду более полного использования экспериментальных измерений эти методы намного лучше обычного способа нахождения

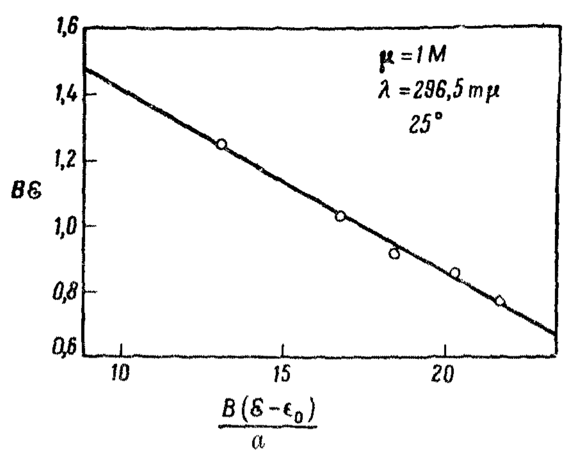



Рис. 65. Зависимость $B\mathcal{E}$ от $B(\mathcal{E} - \varepsilon_0)/a$ для системы сульфата церия(III) [115].

константы устойчивости из соотношения

$$\lg \beta_1 = -\lg a',$$

где $a'$ — концентрация свободного лиганда в точке $\mathcal{E} = {}^1/_2(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)$ [77].

В случаях, когда величина $\varepsilon_0$ известна, но неизвестно $\varepsilon_1$, значения $-\beta_1$ и $\varepsilon_1\beta_1$ можно получить графически по наклону и отрезку, отсекаемому на оси ординат, соответственно линейной зависимости $(\mathcal{E} - \varepsilon_0)/a$ от $\mathcal{E}$ [103]. Аналогичным методом является метод Ньютона и Арканда [115], которые строили зависимость $\mathcal{E}$ от $(\mathcal{E} - \varepsilon_0)/a$, чтобы получить прямую линию с наклоном $-\beta_1^{-1}$ и отрезком $\varepsilon_1$ для первого комплекса сульфата церия(III) (см. рис. 65). Подобные методы могут быть использованы для систем, в которых известно значение $\varepsilon_1$, но неизвестно $\varepsilon_0$; например, величины $\beta_1^{-1}$ и $-\varepsilon_0\beta_1^{-1}$ могут быть получены графически из наклона и отрезка на оси ординат, соответствующих зависимости $a(\varepsilon_1 - \mathcal{E})$ от $\mathcal{E}$.

Когда ни $\varepsilon_0$, ни $\varepsilon_1$ нельзя определить независимо, значения $\beta_1$, $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_1$ вычисляются решением трех совместных уравнений типа (13-7). Однако этот метод очень трудоемкий, если обрабатывать все экспериментальные данные, не используя электронную вычислительную машину. С другой стороны, величину

$\beta_1$ можно получить из концентрации свободного лиганда, при которой зависимость $\mathscr{E}$ от $\lg a$ имеет максимальный или минимальный наклон [79]. Из уравнения (13-7) следует

$$\frac{d\mathscr{E}}{d\lg a}=\frac{2{,}303\,(\varepsilon_1-\varepsilon_0)\,\beta_1 a}{(1+\beta_1 a)^2}, \tag{13-8}$$

отсюда

$$\frac{d^2\mathscr{E}}{d\,(\lg a)^2}=-\frac{(2{,}303)^2\,(\varepsilon_1-\varepsilon_0)\,\beta_1 a\,(1-\beta_1 a)}{(1+\beta_1 a)^3}. \tag{13-9}$$

Таким образом, $d\mathscr{E}/d\lg a$ имеет максимальное или минимальное значение (для случаев $\varepsilon_0<\varepsilon_1$ и $\varepsilon_0>\varepsilon_1$ соответственно) в точке, где

$$\lg\beta_1=-\lg a.$$

В некоторой степени этот метод также неудовлетворителен, так как точное графическое дифференцирование затруднено и используются только точки в небольшой области, где $a\sim\beta_1^{-1}$.

*Данные* $A_s$, $A$, $B$. Если образуется только один комплекс, то величину $\beta_1$ часто можно вычислить по изменениям оптической плотности в зависимости от общих концентраций групп A и B при условии, что известны значения $\varepsilon_A$ и $\varepsilon_0$. Равновесная концентрация BA может быть связана с измеряемой оптической плотностью выражением

$$[\mathrm{BA}]=\frac{\Delta A_s}{l\,\Delta\varepsilon}, \tag{13-10}$$

где $\Delta A_s=A_s-l(\varepsilon_A A+\varepsilon_0 B)$ и $\Delta\varepsilon=\varepsilon_1-\varepsilon_A-\varepsilon_0$. Если $[\mathrm{BA}]^2\ll AB$, тогда

$$[\mathrm{BA}]=\frac{AB}{\beta_1^{-1}+A+B} \tag{13-11}$$

и

$$\frac{lAB}{\Delta A_s}=\frac{A+B}{\Delta\varepsilon}+\frac{1}{\beta_1\,\Delta\varepsilon}. \tag{13-12}$$

Таким образом, значения $1/\Delta\varepsilon$ и $1/\beta_1\Delta\varepsilon$ могут быть получены графически по наклону и отрезку на оси ординат, соответствующих линейной зависимости $lAB/\Delta A_s$ от $(A+B)$. Приближенные формы уравнения (13-12) были введены Бенези и Гильдебрандом [17], которые изучали комплексообразование между иодом и органическими растворителями, а также МакКоннеллом и Дэвидсоном [106]. Их данные для первого комплекса хлорида меди(II) в растворах, где $A+B\sim B$, показаны на рис. 66. Бейль, Дэвис и Монк [13] рассмотрели применение этого метода к системам, изученным в отсутствие фонового электролита.

В таких случаях изменяют ионную силу и, следовательно, значение $\beta$, а, возможно, также и $\Delta\varepsilon$, и окончательные величины получают методом последовательных приближений. Различные формы уравнения (13-12) использовались для изучения комплексообразования ионов металлов как с неорганическими [13, 14, 21, 28, 32, 38, 52, 106, 156], так и с органическими [2, 66]

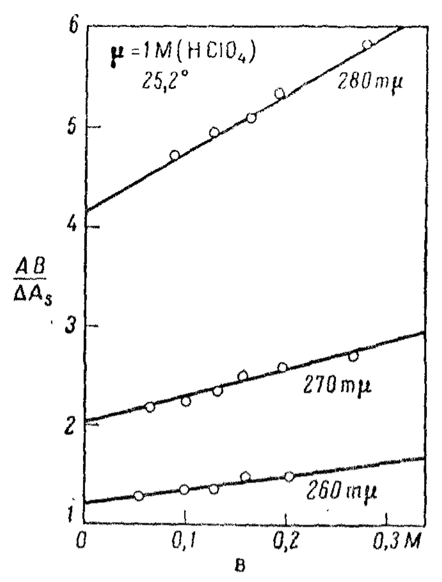



Рис. 66. Зависимость $AB/\Delta A_s$ от $B$ (где $B \gg A$) для системы хлорида меди(II) [106].

лигандами, и галогенов с органическими растворителями [17, 87, 143]. Подобный метод был применен Фостером [40] в работе по конкурирующим реакциям в системах молекулярных комплексов.

### Б. Системы, в которых $N = 2$

Когда образуются только первые два комплекса, уравнение (13-4) принимает вид

$$\mathscr{E} = \frac{A_s - l\varepsilon_A a}{Bl} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1\beta_1 a + \varepsilon_2\beta_2 a^2}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2}. \qquad (13\text{-}13)$$

Если $\beta_1^2 \gg \beta_2$, то комплексообразование протекает в две ступени, каждую из которых можно обработать раздельно одним из методов, описанных для систем, в которых $N=1$ [77, 79, 103].

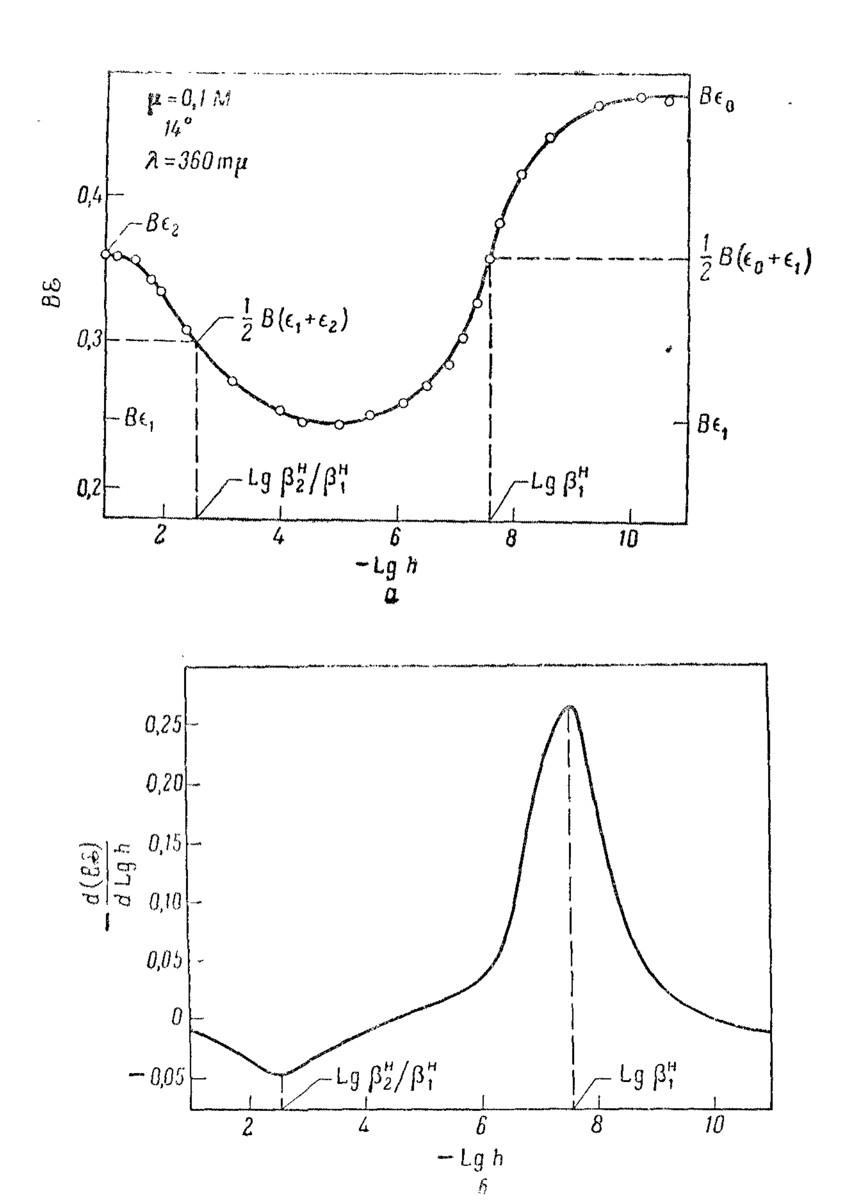



Рис. 67. Определение констант кислотной диссоциации 8-окси-5-нитрозохинолина [79].

*а* — зависимость $B\mathscr{E}$ от lg *h*; *б* — зависимость $dB\mathscr{E}/d$ lg *h* от lg *h*.

На рис. 67 показано графическое определение констант кислотной диссоциации 8-окси-5-нитрозохинолина [для которого $(\beta_1^H)^2/\beta_2^H \sim 10^5$] с помощью зависимостей $B\mathscr{E}$ и $dB\mathscr{E}/d\lg h$ от $\lg h$ [79]. Однако если $\beta_1^2 \ngtr \beta_2$, то могут сосуществовать три формы B, BA и $BA_2$, и часто трудно определить значения констант устойчивости из данных $A_s$, $a$. Прямое решение ряда совместных уравнений (13-13) для параметров $\varepsilon_0$, $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\beta_1$ и $\beta_2$ часто оказывается неудовлетворительным (см. стр. 108) [135, 154]. Предварительные значения параметров можно вычислить, предполагая, что при очень низких величинах $a$ (например, когда $B \gg A$) в заметных концентрациях существуют только формы B, BA и A и что присутствуют только формы BA, $BA_2$ и A, когда $a$ велико [75, 77, 80, 103, 112, 114]. Еще лучше подставлять предварительные значения $\beta_1$, $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_1$ в уравнение (13-13), которое затем решается графически относительно $\beta_2$ и $\varepsilon_0$. Например,

$$\frac{\varepsilon_0 - \mathscr{E}}{\mathscr{E}a^2} + \frac{(\varepsilon_1 - \mathscr{E})\,\beta_1}{\mathscr{E}a} = \beta_2 - \frac{\varepsilon_2\beta_2}{\mathscr{E}} \qquad (13\text{-}14)$$

и величины $-\varepsilon_2\beta_2$ и $\beta_2$ можно получить графически по наклону и отрезку на оси ординат, соответствующих линейной зависимости левой части уравнения (13-14) от $\mathscr{E}^{-1}$. Предварительные значения констант устойчивости и коэффициенты экстинкции можно уточнить последовательным приближением с помощью уравнения (13-13) [112, 138].

Варейл [157] указал на то, что данные $\mathscr{E}$, $a$ для систем с $N=2$ можно легко объяснить, если измерения проводят при длине волны, где спектры поглощения форм BA и $BA_2$ проходят через *изобестическую точку*, т. е. точку, в которой $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon^*$. При этих условиях

$$\mathscr{E} = \frac{\varepsilon_0 b + \varepsilon^*([BA] + [BA_2])}{B} = \frac{\varepsilon_0 b + \varepsilon^*(B - b)}{B} \qquad (13\text{-}15)$$

или

$$\frac{\mathscr{E} - \varepsilon^*}{\varepsilon_0 - \varepsilon^*} = \alpha_0. \qquad (13\text{-}16)$$

Таким образом, если можно определить значения $\varepsilon_0$ и $\varepsilon^*$, то измерение $\mathscr{E}(a)$ ведет к функции $\alpha_0(a)$. Подобно этому, в изобестической точке, в которой $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon'$, получаем

$$\frac{\mathscr{E} - \varepsilon'}{\varepsilon_2 - \varepsilon'} = \alpha_2 \qquad (13\text{-}17)$$

и в точке, в которой $\varepsilon_0 = \varepsilon_2 = \varepsilon''$, получаем

$$\frac{\mathscr{E} - \varepsilon''}{\varepsilon_1 - \varepsilon''} = \alpha_1. \qquad (13\text{-}18)$$

В последнем случае, однако, величина $\varepsilon_1$ бывает трудно определима.

Некоторые авторы [6, 75, 79, 155] использовали методы, основанные на том факте, что если $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 > \varepsilon_2$ или $\varepsilon_0 > \varepsilon_1 < \varepsilon_2$, то функция $\mathscr{E}(\lg a)$ будет проходить соответственно через максимум или минимум. Если координаты максимума или минимума определены, то константы устойчивости можно рассчитать по любой точке $\mathscr{E}(\lg a)$ методом Тамера и Войта [155] при условии, что $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_2$ известны. В частном случае, в котором $\varepsilon_0 = \varepsilon_2 \neq \varepsilon_1$, константы устойчивости можно рассчитать из значений $a$, для которых $d\mathscr{E}/d \lg a$ является максимумом или минимумом [79]. Этот метод можно использовать даже в том случае, если нельзя определить значения $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_2$ при условии, что выбрана соответствующая длина волны, при которой кривая $\mathscr{E}(\lg a)$ симметрична относительно максимума или минимума. Однако, если $\varepsilon_0$ и $\varepsilon_2$ известны, очевидно предпочтителен метод Тамера и Войта, так как он полнее использует измерения и не включает графическое дифференцирование.

Если известно только $\varepsilon_0$, но не $\varepsilon_2$, то константы устойчивости можно вычислить по методу Анга [6] из пар значений концентраций свободного лиганда $a_1$ и $a_2$ для растворов, которые имеют одинаковое значение $\mathscr{E}$. Поскольку из уравнения (13-13) следует, что

$$\mathscr{E} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1\beta_1 a_1 + \varepsilon_2\beta_2 a_1^2}{1 + \beta_1 a_1 + \beta_2 a_1^2} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1\beta_1 a_2 + \varepsilon_2\beta_2 a_2^2}{1 + \beta_1 a_2 + \beta_2 a_2^2}, \qquad (13\text{-}19)$$

тогда

$$\mathscr{E} = \varepsilon_1 - \frac{\mathscr{P}'}{\beta_1}, \qquad (13\text{-}20)$$

где

$$\mathscr{P}' = \frac{(\mathscr{E} - \varepsilon_0)(a_1 + a_2)}{a_1 a_2}$$

и величины $-\beta_1^{-1}$ и $\varepsilon_1$ можно найти графически по наклону и отрезку, отсекаемому на оси ординат линейной зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathscr{P}'$. Более того, так как

$$\mathscr{E} = \varepsilon_2 - \frac{\beta_1}{\beta_2}\mathscr{Q}', \qquad (13\text{-}21)$$

где

$$\mathscr{Q}' = \frac{\varepsilon_1 - \mathscr{E}}{a_1 + a_2},$$

то значения $\mathscr{Q}'$ можно вычислить, если определено $\varepsilon_1$, а линейную зависимость $\mathscr{E}$ от $\mathscr{Q}'$ можно использовать для получения величин $\beta_1\beta_2^{-1}$ и $\varepsilon_2$.

Саккони [137] разработал метод определения $K_1$ и $K_2$ для окрашенных веществ с помощью визуального колориметра с двойным клином. Хотя при этом и не требуется знания коэффициентов экстинкции, метод не является самым точным и включает последовательное приближение, если $K_1 \sim K_2$.

## В. Системы более высоких комплексов

Так как данные измерений поглощения описываются $(2N+2)$ независимыми параметрами, то их интерпретация чрезвычайно трудна для систем, в которых образуются три или более комплексов. Олеруп [117], Фронеус [43], Ньюмен и Хьюм [114] рассмотрели зависимости оптической плотности от общих концентраций лиганда и центральной группы.

*Методы экстраполяции.* Обычно предполагают, что в растворах с очень низкой концентрацией свободного лиганда существует только первый комплекс, и определяют величины $\varepsilon_0$, $\varepsilon_1$ и $\beta_1$ из измерений в этой области. Тогда, объединяя эти значения с данными для растворов, которые содержат несколько большие концентрации лиганда, находят величины $\varepsilon_2$ и $\beta_2$ и процесс повторяют до тех пор, пока не будут получены искомые параметры [26, 114, 117, 125, 153]. В общем случае из уравнения (13-4) получаем

$$\sum_{0}^{t-1} \frac{\mathscr{E}-\varepsilon_n}{\mathscr{E}} \beta_n a^{n-t} = \frac{\varepsilon_t \beta_t}{\mathscr{E}} - \beta_t - \sum_{t+1}^{N} \frac{\mathscr{E}-\varepsilon_n}{\mathscr{E}} \beta_n a^{n-t}. \quad (13\text{-}22)$$

Таким образом, если параметры $\varepsilon_0, \ldots, \varepsilon_{n-t}$ и $\beta_1, \ldots, \beta_{n-t}$ определены, то значения $\varepsilon_t\beta_t$ и $-\beta_t$ можно определить графически по наклону и отрезку, отсекаемому на оси ординат, линейной зависимости левой части уравнения (13-22) от $\mathscr{E}^{-1}$ при условии, что $BA_t$ является высшим комплексом при данной концентрации свободного лиганда; если нельзя пренебречь присутствием более высоких форм $BA_n (n>t)$, то получается нелинейная зависимость. С другой стороны, сначала могут быть получены значения $\varepsilon_N$, $\varepsilon_{N-1}$ и $\beta_N$ с помощью растворов высокой концентрации лиганда и вышеприведенную методику повторяют в обратном порядке [48, 114]. Преобразование уравнения (13-22) дает

$$\sum_{t+1}^{N} \frac{\mathscr{E}-\varepsilon_n}{\mathscr{E}} \beta_n a^{n-t} = \frac{\varepsilon_t \beta_t}{\mathscr{E}} - \beta_t - \sum_{0}^{t-1} \frac{\mathscr{E}-\varepsilon_n}{\mathscr{E}_n} \beta_n a^{n-t}. \quad (13\text{-}23)$$

Если последним членом в правой части уравнения можно пренебречь, график зависимости левой части уравнения (13-23) от

$\mathscr{E}^{-1}$ изображается прямой линией с наклоном $\varepsilon_t\beta_t$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат и равным $-\beta_t$.

Метод экстраполяции такого типа применялся Яцимирским [164, 165], который вычислил функцию

$$f_1 = \frac{\mathscr{E} - \varepsilon_0}{a} = \frac{\sum\limits_0^N \Delta\varepsilon_n \beta_n a^{n-1}}{\sum\limits_0^N \beta_n a^n}, \tag{13-24}$$

где $\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_n - \varepsilon_0$. Экстраполяция функции $f_1$ на $a=0$ и функции $f_1' = f_1 a$ на $1/a = 0$ дает

$$\lim_{a\to 0} f_1 = \Delta\varepsilon_1\beta_1 \tag{13-25}$$

и

$$\lim_{a\to\infty} f_1' = \Delta\varepsilon_N. \tag{13-26}$$

Для значений $2 \leqslant t \leqslant N$ могут быть вычислены функции

$$f_t = \frac{f_{t-1} - \lim\limits_{a\to 0} f_{t-1}}{a} \tag{13-27}$$

и

$$f_t' = \left(f_{t-1}' - \lim_{a\to\infty} f_{t-1}'\right) a. \tag{13-28}$$

Последовательные эктраполяции $f_t$ на $a=0$ дают

$$\lim_{a\to 0} f_t = \Delta\varepsilon_t\beta_t - \Delta\varepsilon_1\beta_1^t. \tag{13-29}$$

Экстраполяции $f_t'$ на $1/a=0$ дают

$$\begin{aligned}
&\lim_{a\to\infty} f_1' = \Delta\varepsilon_N,\\
&\lim_{a\to\infty} f_2' = (\Delta\varepsilon_{N-1} - \Delta\varepsilon_N)\frac{\beta_{N-1}}{\beta_N},\\
&\lim_{a\to\infty} f_3' = (\Delta\varepsilon_{N-2} - \Delta\varepsilon_N)\frac{\beta_{N-2}}{\beta_N} - (\Delta\varepsilon_{N-1} - \Delta\varepsilon_N)\left(\frac{\beta_{N-1}}{\beta_N}\right)^2,\\
&\lim_{a\to\infty} f_4' = (\Delta\varepsilon_{N-3} - \Delta\varepsilon_N)\frac{\beta_{N-3}}{\beta_N} - (\Delta\varepsilon_{N-2} + \Delta\varepsilon_{N-1} - 2\Delta\varepsilon_N)\times\\
&\qquad\times\frac{\beta_{N-2}\beta_{N-1}}{\beta_N^2} + (\Delta\varepsilon_{N-1} - \Delta\varepsilon_N)\left(\frac{\beta_{N-1}}{\beta_N}\right)^3.
\end{aligned} \tag{13-30}$$

Если экстраполяции выполнены для функции $f_t$ и функций $f_t'$ и $f_t'$ для всех значений $t$ от 1 до $N$, то параметры $\beta_n$ и $\Delta\varepsilon_n$ могут быть получены решением $2N$ совместных уравнений (13-25), (13-26), (13-29) и (13-30).

Хотя $\beta_n$ и $\varepsilon_n$ могут быть улучшены последовательным приближением, значения констант устойчивости, вычисленные методами экстраполяции, часто содержат большую погрешность. Более точные и удовлетворительные значения могут быть получены в случаях, когда возможно вычислить функции $\alpha_c(a)$ или $\bar{n}(a)$ из спектрофотометрических данных с помощью одного из методов, описанных ниже. Применение спектрофотометрии для изучения полиядерных и смешанных систем упоминается в гл. 16—18.

*Определение* $\alpha_c$. Если длина волны может быть выбрана такой, что $\varepsilon_n$ равно нулю для всех значений $n$, за исключением $n=c$, тогда из уравнения (13-4) получаем

$$\mathscr{E} = \frac{\varepsilon_c \beta_c a^c}{\sum\limits_0^N \beta_n a^n} = \varepsilon_c \alpha_c. \tag{13-31}$$

Если в некоторой области концентрации свободного лиганда $\alpha_c=1$ (т. е. если вся группа В присутствует в форме $BA_c$), то можно определить величину $\varepsilon_c$. В случае $c=N$ искомый коэффициент экстинкции может быть получен экстраполяцией зависимости $\mathscr{E}$ от $a$ к области, где $a\to\infty$ [26, 88]. С другой стороны, если существуют только два комплекса $BA_{c-1}$ и $BA_c$ или $BA_c$ и $BA_{c+1}$ в данной области концентраций, то можно вычислить $\varepsilon_c$ с помощью одного из методов, описанных для систем, в которых $N=1$, особенно если могут быть получены независимо $\varepsilon_{c-1}$ или $\varepsilon_{c+1}$. Если $\varepsilon_c$ известно, то измерение величины $\mathscr{E}$ прямо приводит к значениям $\alpha_c$.

Этот метод нельзя применять, если образуется ряд комплексов, так как соответствующие коэффициенты экстинкции редко отличаются друг от друга на большую величину. Исключениями являются система *о*-фенантролин — железо(II), для которой поглощение при 510 $m\mu$ в основном обусловлено красным тройным комплексом [78], и система бромида индия, в которой основной комплекс $InBr_4^-$ является единственной поглощающей формой при 260—270 $m\mu$ [26]. Однако, если образуется только один комплекс, часто можно найти длину волны, при которой $\varepsilon_0=0$ и $\varepsilon_1\neq0$, или наоборот.

*Определение* $\bar{n}$. Если длину волны можно выбрать таким образом, что свободный лиганд будет единственной поглощающей

формой, то величина $\bar{n}$ вычисляется из выражения

$$\bar{n} = \frac{A - A_s/\varepsilon_A l}{B} \qquad (13\text{-}32)$$

при условии, что $A - A_s/\varepsilon_A l$ заметно отличается от нуля и $\varepsilon_A$ известно. Так как системы этого типа довольно редки, то величины $\bar{n}$ чаще получают методом соответственных растворов (гл. 3, разд. 2, А). Из уравнения (13-4) следует, что

$$\mathscr{E}' = \frac{A_s - l\varepsilon_A A}{lB} = \frac{\sum_0^N (\varepsilon_n - n\varepsilon_A)\beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n} = f(a), \qquad (13\text{-}33)$$

и если значение $\mathscr{E}'$ одинаково для ряда растворов, которые содержат различные общие концентрации групп А и В, то значение $a$ должно быть также одинаковым при условии, что образуются только моноядерные формы [22, 44]. Отсутствие полиядерных форм следует всегда проверять измерением оптической плотности для двух или более длин волн, предпочтительно связанных с разными полосами поглощения. Идентификация соответственных растворов спектрофотометрией была бы оправдана, даже если закон Бера не был бы справедлив для комплексов $BA_n$ [117]. Коэффициенты экстинкции всех форм не должны зависеть от $B$, а коэффициенты экстинкции лиганда — от $A$ и $B$, но так как для ряда соответственных растворов $a$ одинаково, то значение $\mathscr{E}'$ будет также одинаковым независимо от того, являются ли коэффициенты экстинкции $\varepsilon_n$ функциями $a$ или нет. Удобно измерять $\mathscr{E}'$ в виде функции от $A$ для ряда растворов, каждый из которых содержит разные общие концентрации группы В. Изучаемая область концентраций может быть расширена, если использовать кюветы различной длины и стандарты с высокой оптической плотностью. В этом случае кривые $\mathscr{E}'(A)_B$ интерполируют, чтобы найти значения $A$ и $B$ для соответственных растворов, в которых $\mathscr{E}'$ и поэтому $a$ одинаковы (см. рис. 68, *а*). Если $a$ заметно отличается как от $A$, так и от нуля, то соответствующие величины $\bar{n}$ и $a$ можно получить из линейных зависимостей $A$ от $B$ (рис. 68, *б*), как описано в разд. 2, А гл. 3. Этим методом был изучен ряд комплексов с неорганическими лигандами, например ионов меди(II) [22, 44], железа(III) [12, 117], ванадила [109] и уранила [3].

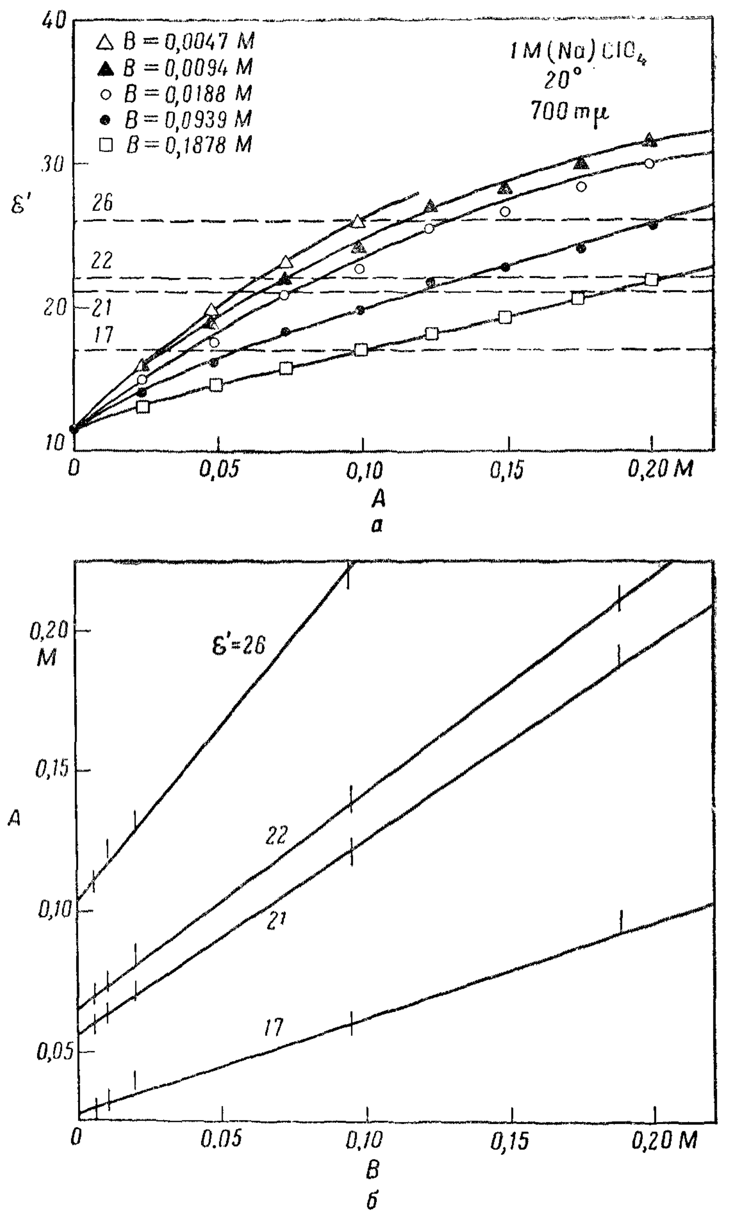



Рис. 68. Определение функции $\bar{n}(a)$ для системы тиоцианат-ванадила [109].

*а* — зависимость $\mathcal{E}'$ от *A* при постоянном *B*; *б* — зависимость *A* от *B* при постоянном $\mathcal{E}'$.

### Г. Конкурирующие реакции

Конкурирующие реакции удобно исследовать измерениями поглощения с помощью или вспомогательной центральной группы 𝔅 (гл. 4, разд. 3), или вспомогательного лиганда 𝔄 (гл. 4, разд. 4). Интерпретация упрощается, если ни одна из исследуемых форм $BA_n$ (кроме формы $\mathfrak{B}A_n$ или $B\mathfrak{A}_n$, содержащей вспомогательные центральную группу или лиганд) заметно не поглощает при данной длине волны. В частности, в качестве вспомогательной центральной группы удобно применять железо, так как его комплексы часто поглощают при более длинных волнах, чем комплексы других ионов металлов. Например, спектрофотометрическое определение $\alpha_3$ для системы *о*-фенантролин — железо(II) дало информацию о комплексах *о*-фенантролин — цинк [91], и Ирвинг и Меллор [78] использовали ту же систему для изучения комплексов цинка, никеля, кобальта и меди с фенантролином с помощью метода соответственных растворов [22]. Подобно этому, Бабко и Рычкова [11] вычислили константу устойчивости первого комплекса салицилата алюминия из измерений $\alpha_1$ для системы салицилата железа(III) в присутствии ионов алюминия. Были использованы растворы с такой низкой концентрацией свободного лиганда, чтобы образовался только первый комплекс салицилата железа(III).

Системы типа B, A, 𝔄 с тиоцианат- и сульфосалицилат-ионами в качестве вспомогательных лигандов были использованы при изучении ряда комплексов железа (III) [9, 11, 18, 99, 100], а 8-оксихинолинат-ион и его 5-сульфоновые производные использовались как вспомогательные лиганды при определении устойчивости дитиокарбаматов меди(II) [80]. Комплексы магния и кальция с аденозинди- и трифосфатами также были изучены спектрофотометрически с 8-оксихинолинат-ионом в качестве вспомогательного лиганда [27]. Металлоиндикаторы, например мурексид, также удобны как вспомогательные лиганды [37]. Спектрофотометрия также применялась для изучения более сложных конкурирующих реакций. Например, Клейнер [90] измерял $\alpha_1$ для тиоцианата железа(III) в присутствии ионов как алюминия, так и фтора и использовал результаты для получения значений $\beta_1$ системы фторида алюминия (см. гл. 4, разд. 5).

Известным примером спектрофотометрического применения конкурирующего комплексообразования является использование кислотно-основных индикаторов для определения концентрации или активности водородных ионов. В 1905 г. Кастль [86] показал, что порядок относительных значений кислотности, найденный по изменению окраски природных красителей, которые добавлялись к стандартным растворам кислот, в основном

такой же, как и порядок, найденный из кондуктометрических измерений. Впоследствии Эйдман [36] и Зальм [139—141] использовали кислотно-основные индикаторы в качестве вспомогательных групп для колориметрического определения величин р$K$ некоторых моноосновных кислот. Этот метод все еще иногда применяется для изучения кислотной диссоциации. Константы устойчивости ряда малонатных [151] и пирофосфатных [158, 166] комплексов металлов определены с помощью конкурирующей колориметрии с применением кислотно-основных индикаторов в сочетании с системой В, А, Н.

## 2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Диатомные молекулы (за исключением симметричных молекул типа $X_2$) и полиатомные молекулы поглощают свет с длинами волн от 1 до $\sim$25 $\mu$ и подвергаются колебательным и вращательным переходам [31а]. В принципе, методы, описанные для вычисления констант устойчивости из функций $A_s(a, B)$ и $A_s(A, B)$, в равной степени применимы для измерений в инфракрасной области при условии, что уравнение (13-2) справедливо для каждой из поглощающих форм. Член $A_s$ в уравнении (13-2) может представлять или оптическую плотность при данной частоте $\nu$ [уравнение (13-1)], или общую площадь полосы поглощения

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \lg \frac{I_0}{I} \, d\nu. \tag{13-34}$$

Промышленность выпускает ряд самозаписывающих инфракрасных спектрофотометров, но эти приборы не используются широко для количественного изучения равновесия в растворе [63]. Так как коэффициент экстинкции растворителя по сравнению с коэффициентами экстинкции растворенных форм редко бывает настолько мал, чтобы им можно было пренебречь, то чаще всего должны применяться концентрированные растворы и вследствие этого могут происходить большие изменения коэффициентов активности. Удобно пользоваться набором кювет с различной длиной. Хотя водные растворы можно изучать, используя кюветы с окошками из нерастворимых веществ, таких, как хлорид серебра или фторид кальция, которые прозрачны для используемых длин волн, бывает трудно точно скомпенсировать интенсивность поглощения растворителя. Более того, так как многие полосы спектра растворенного вещества значительно расширяются в присутствии воды, то точные измерения интенсивности получаются редко.

Однако с помощью инфракрасной спектроскопии были изучены равновесия цианидных комплексов меди(I) [121] и серебра [82] в водном растворе. Полосы, обусловленные связью C≡N, появлялись между 2076 и 2135 $см^{-1}$ как для свободных цианид-ионов, так и для различных комплексов и были четкими даже в водных растворах. По-видимому, в каждом случае закон Бера был справедлив при частоте асимметричных колебаний, и концентрацию комплекса можно определить с точностью ±5%. Поэтому получающиеся значения $K_3$ и $K_4$ были только приближенными, и так как концентрация цианид-ионов сильно изменялась, то дальнейшие неточности были введены из-за поправок на коэффициенты активности. Подобное исследование диссоциации фенола в водных растворах также дало лишь приближенное значение константы устойчивости [119]. Однако, если располагать лучшими методами получения инфракрасных спектров в водных растворах, возможно, что инфракрасная спектроскопия станет удобным средством изучения равновесия в водном растворе.

Инфракрасная спектроскопия часто используется для изучения образования молекулярных комплексов типа 1 : 1 в инертных органических растворителях, таких, как четыреххлористый углерод. Например, Глускер и Томпсон [51] использовали уравнение (13-12) для вычисления константы устойчивости диоксанового комплекса иода, а другие исследователи изучали образование органических комплексов этанола [54, 124], фенола [45], пиррола [45, 159] и дейтерированного хлороформа [15, 84] в разбавленном растворе. Пино, Фюзьон и Жозьен [122] вычислили значения $\beta_1$ для систем этого типа из отношения наклонов кривых $A_s(A)_B$ при двух значениях $A$, но их метод кажется хуже по сравнению с методами, описанными в разд. 1 гл. 13, поскольку он включает графическое дифференцирование и ограничивает использование экспериментальных данных. Инфракрасная спектроскопия в бинарных системах также использовалась для определения констант устойчивости некоторых комплексов типа 1 : 1 дейтерированного хлороформа [84, 102] и была применена для изучения реакций полимеризации спиртов, фенолов и карбоновых кислот (см. гл. 16).

## 3. РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Небольшая часть (приблизительно $10^{-3}$%) потока монохроматического видимого света рассеивается, проходя через прозрачный раствор, очищенный от пылинок. Свет, рассеянный под прямым углом, содержит линию Рэлея той же частоты, что и

частота падающего потока и рамановский спектр более слабых линий, смещенных от линий Рэлея [162]. Рассеяние полиатомных молекул, включая симметричные диатомные формы, приводит к рамановским смещениям, соответствующим колебательным и вращательным переходам, которые сопровождаются изменением поляризуемости. Однако вращательные рамановские линии редко можно наблюдать с достаточной точностью, так как они лежат слишком близко к более сильной линии Рэлея. Более того, интенсивность вращательных рамановских линий будет значительно ниже для форм, которые содержат в основном полярные связи (например, ионные пары), чем для форм с ковалентными связями [49]. Следовательно, рамановская спектроскопия ограничивается изучением колебательных переходов форм с ковалентными связями в концентрированных растворах.

Интегрированные интенсивности рамановских линий для данной формы, по-видимому, пропорциональны ее концентрациям, и поэтому измерения интенсивности могут привести к количественной оценке равновесия в растворе [127, 168, 169]. Сразу же после открытия рамановского эффекта Рао [126] попытался вычислить константу диссоциации азотной кислоты с помощью этого метода. Однако в работе Рао и в других аналогичных исследованиях [127] в течение десятилетия (1930—1940 гг.) не был точно определен коэффициент пропорциональности между интенсивностью и концентрацией. Редлих и сотрудники более успешно исследовали азотную [128] и хлорную [129] кислоты, хотя этот метод осложняется использованием фотографических пластинок. Затруднения возникают из-за логарифмических показаний пластинок, и нельзя предположить, что почернение пластинки пропорционально интенсивности. Даже если, например, концентрация нитрат-ионов в азотной кислоте определяется путем подбора раствора нитрата натрия с одинаковой интенсивностью главной рамановской линии нитрат-иона, то возникают большие ошибки в результате уширения линии. Совершенно ясно, что надежны только фотоэлектрические измерения рамановских интенсивностей [163, 169].

В литературе [163, 167] приводится описание ряда самозаписывающих спектрографов, в том числе некоторых выпускаемых промышленностью [63]. Длину волны падающего света следует выбирать так, чтобы избежать областей поглощения. Наиболее общей линией возбуждения является линия ртути с длиной волны 4358 Å. Пропуская световой поток через раствор нитрита натрия, отфильтровывают ультрафиолетовое излучение и уменьшают этим фотохимическое разложение образца. Необ-

ходимо также термостатирование, особенно при долгой экспозиции. Прежде чем устанавливать соотношение между измерениями интенсивности и концентрацией, необходимо вычесть интенсивность фона, обусловленного растворителем или любым компонентом, за исключением изучаемой формы. Есть также некоторое доказательство, что следует делать поправку на коэффициент рефракции [19, 169]. Эта поправка зависит от конструкционных особенностей прибора.

В исследованиях Кравеца [169] по диссоциации азотной кислоты была найдена пропорциональность между концентрацией нитрат-иона и интенсивностью линии 1049 *см*$^{-1}$ с помощью растворов нитрата натрия. Растворы сульфата аммония использовались для установления зависимости интенсивности линии 980 *см*$^{-1}$ от концентраций в аналогичном исследовании серной кислоты [169]. Интенсивность линии 346 *см*$^{-1}$, принадлежащая иону тетрахлоргаллата(III), достигает предельной величины, когда мольная концентрация соляной кислоты при постоянной концентрации растворенного в ней трихлорида галлия больше $\sim 12$ *мол/кг* [169]. Отсюда можно предположить, что для системы хлорида галлия(III) $\alpha_4 = 1$, и определить коэффициент пропорциональности. Когда нет возможности для нахождения коэффициента пропорциональности, с помощью рамановской спектроскопии могут быть определены независимо только относительные концентрации.

По другому методу [69] рассматривают спектры отдельных растворов как записанные в шкалах неизвестной и разной интенсивности. В то время как интенсивности различных спектров нельзя скоррелировать, сравнение отношений интенсивностей при двух волновых числах $\nu$ и $\nu'$ вполне справедливо. Рассмотрим простой случай, в котором наблюдаемые рамановские интенсивности (с поправкой на фоновую интенсивность) при двух длинах волн обусловлены только формами A и BA. Тогда отношение $\mathcal{R}'$ интенсивностей определяется по формуле

$$\mathcal{R}' = \frac{\mathfrak{f}_1 \varepsilon_{1,\,\nu}\,[\mathrm{BA}] + \mathfrak{f}_A \varepsilon_{A,\,\nu} a}{\mathfrak{f}_1 \varepsilon_{1,\,\nu'}\,[\mathrm{BA}] + \mathfrak{f}_A \varepsilon_{A,\,\nu'} a}, \qquad (13\text{-}35)$$

где коэффициенты рамановского рассеяния $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_A$ представляют интенсивность рамановской эмиссии для раствора с единичной концентрацией определенной формы в определенных спектральных положениях. Коэффициенты $\mathfrak{f}_1$ и $\mathfrak{f}_A$ приводят разные шкалы интенсивности спектра, в которых были определены соответствующие коэффициенты $\varepsilon$, к общей шкале интен-

сивности исследуемого раствора. Из уравнения (13-35) следует, что

$$\frac{[BA]}{a} = \frac{\mathfrak{f}_A \varepsilon_{A,\ \nu} \mathscr{R}_1'}{\mathfrak{f}_1 \varepsilon_{1,\ \nu} \mathscr{R}_A'} \left( \frac{\mathscr{R}_A' - \mathscr{R}'}{\mathscr{R}' - \mathscr{R}_1'} \right), \quad (13\text{-}36)$$

где $\mathscr{R}_A'$ можно получить из спектра полностью диссоциированной соли А, а $\mathscr{R}_1'$ — из спектра полностью ассоциированного комплекса ВА. Уравнение (13-36) можно использовать только

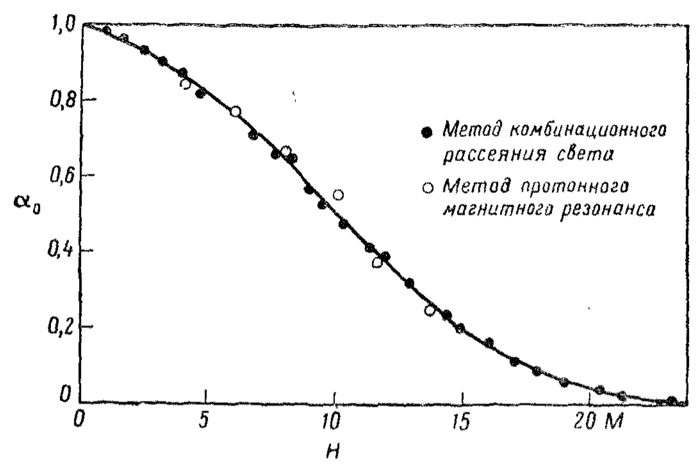



Рис. 69. Доля $\alpha_0$ диссоциированной азотной кислоты как функция общей концентрации кислоты $H$ [169].

в том случае, если одно из значений $[BA]/a$ получается независимо, так что отношение $\mathfrak{f}_A/\mathfrak{f}_1$ может быть определено. Например, рамановское изучение диссоциации иодноватой кислоты зависит от определения $[HIO_3]/[IO_3^-]$ с помощью ядерного магнитного резонанса [69]. Также необходимо, чтобы относительные вклады ВА и А в интенсивности при $\nu$ и $\nu'$ заметно отличались друг от друга. Были предприняты попытки визуально оценить перекрывание линий, обусловленных различными формами [169].

Отношения интенсивностей можно также использовать и в отсутствие перекрывания. При изучении смешанного галогенидного комплексообразования

$$HgA_2 + Hg\mathfrak{A}_2 \rightleftarrows 2HgA\mathfrak{A} \quad (13\text{-}37)$$

Дельволль и Франсуа смогли определить отношение коэффициентов $\mathfrak{f}$, измеряя спектр эквимолярных растворов двух

реагирующих веществ [34, 35, 41]. Дельволль [34] также использовал хлороформ в качестве внутреннего стандарта для изучения реакции (13-37) в растворах метанола, но внутренний стандарт, очевидно, вносит изменения в природу растворителя.

Значения констант устойчивости азотной [128, 169], хлорной [129], серной [167—169] и иодноватой [69] кислот хорошо согласуются со значениями, полученными из спектров ядерного магнитного резонанса [69, 70, 72] (см. рис. 69). Однако рамановский эффект настолько слаб, что необходимо использовать высокие концентрации, и поэтому обычно невозможно работать с постоянной ионной средой. Следовательно, отношение активностей получается экстраполяционным методом. Необходимы значительные улучшения методов измерения рамановских спектров, прежде чем этот метод может быть применен достаточно широко для определения констант устойчивости.

## 4. СПЕКТРЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Если молекула обладает угловым электронным моментом или ядерным спином, то вырождение энергетических уровней в основном состоянии можно снять с помощью постоянного магнитного поля $\mathscr{H}$. Переходы между этими уровнями могут быть вызваны облучением с низкой энергией подходящей частоты $\nu$ [101]. На практике [53, 56] часто более удобно поддерживать $\nu$ постоянной и наблюдать изменение поглощения в зависимости от $\mathscr{H}$.

### А. Электронный парамагнитный резонанс

Это поведение проявляется у парамагнитных веществ, т. е. веществ, которые обладают электронами с некомпенсированным спином или определенным орбитальным моментом. Спектры поглощения многих твердых веществ проявляют заметную сверхтонкую структуру, которая также наблюдается для растворов, содержащих ионы ванадила ($VO^{2+}$) и марганца(II) [96]. В последнем случае было найдено, что амплитуда между максимумом и минимумом зависимости $(\partial A_s/\partial \mathscr{H})_\nu$ от $\mathscr{H}$ пропорциональна концентрации свободных ионов марганца(II) в пределах $0{,}01\,M \gg b \gg 0{,}001\,M$; сверхтонкая структура (которая объяснялась [1] наличием ионов с электронной конфигурацией $3s^1 3p^6 3d^5 4s^1$) исчезает, если все ионы марганца закомплексованы. Таким образом, амплитуда между максимумом и минимумом является мерой значения $\alpha_0$. На рис. 70 показаны данные

МакГарви

$$\lg \frac{[BA]}{b} = \lg \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0}$$

в зависимости от $\lg a$ для комплексов марганца(II) с пиридином [108].

Хотя этот метод использовался для определения констант устойчивости ряда комплексов марганца(II) [29, 108], он, возможно, не имеет широкого применения, так как было найдено,

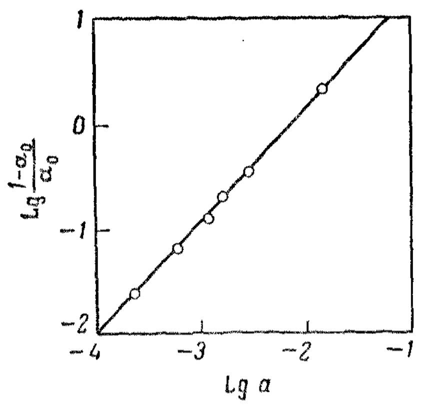



Рис. 70. Зависимость $\lg(1-\alpha_0)/\alpha_0$ от $\lg a$ для системы марганец (II) — пиридин, рассчитанная из спектров поглощения электронного парамагнитного резонанса ионов $Mn^{2+}$ [108].

что всего лишь несколько форм проявляет сверхтонкое парамагнитное резонансное поглощение в водных растворах. Однако оно может быть использовано для изучения димеризации свободных радикалов в органических растворителях (ср. гл. 16, разд. 2, А).

## Б. Ядерный магнитный резонанс

Этот тип поглощения проявляется у ядер со спинами, большими нуля [57]. Наиболее полно этот метод рассматривается в работах [5, 146, 160], и здесь будут обсуждены только некоторые вопросы, связанные с определением констант устойчивости.

*Время релаксации.* Ядро, возбужденное магнитным полем, отдает весь избыток энергии в окружающее пространство в течение определенного времени. Так как система поглощает меньше энергии, когда она возбуждена, чем в основном состоя-

нии, это время релаксации можно определить измерением интенсивности резонансного поглощения. Оно значительно уменьшается в присутствии парамагнитных форм, и укорочение времени протонной релаксации используется для измерения концентрации парамагнитных форм в растворе [29а, 67] и на поверхности твердых катализаторов [134, 144, 149]. Укорочение времени релаксации меньше тогда, когда парамагнитный ион образует комплекс [39, 97, 110]. Ривкинд [130—132] вычислил константы устойчивости некоторых комплексов никеля, меди(II) и железа(III) из измерений времени протонной релаксации как функции концентрации свободного лиганда. Брёрсма [24] провел подобные измерения на растворах гидролизованного железа(III) с концентрацией порядка $10^{-1} M \gg B \gg 4 \cdot 10^{-5} M$ и получил результаты, хорошо согласующиеся с потенциометрическими данными Хедштрёма [64]. Этот метод, по-видимому, может быть довольно ценен для изучения других комплексов ионов парамагнитных металлов.

*Химический сдвиг.* Наиболее широко применяется явление магнитного резонанса, называемое «химическим сдвигом». Резонансная частота зависит от напряженности магнитного поля $\mathscr{H}_0$ на ядре и несколько меняется в приложенном поле $\mathscr{H}$ из-за магнитного влияния соседних ядер и электронов. В жидких образцах среднее магнитное взаимодействие между ядрами равно нулю и небольшая разность между $\mathscr{H}$ и $\mathscr{H}_0$ обусловлена частичным экранированием ядра электронами, связанными с ним. Так как экранирование ядра меняется в зависимости от типа и числа групп, связанных с ним, то разные формы требуют несколько различные приложенные поля, чтобы наблюдался резонанс при данной частоте. Если приложенные магнитные поля с напряженностью $\mathscr{H}_1$ и $\mathscr{H}_2$ вызвали резонанс при данной частоте в формах $S_1$ и $S_2$ соответственно, то величина

$$\sigma = \pm \frac{\mathscr{H}_1 - \mathscr{H}_2}{\mathscr{H}_1} \qquad (13\text{-}38)$$

называется *химическим сдвигом* формы $S_2$ относительно $S_1$.

Если в растворе существует несколько форм, то можно наблюдать раздельные резонансные пики при условии, что скорость обмена между формами заметно ниже, чем величина, обратная эквивалентной разности угловых прецессионных частот резонирующих ядер [4, 60]. В таких случаях отношение интенсивностей полос поглощения является непосредственной мерой относительных концентраций форм при условии, что скорость изменения $\mathscr{H}$ достаточно низка, чтобы можно было получить полное разрешение [20]. Никакие коэффициенты интенсивности при этом не рассматриваются. Таким образом, было опре-

делено отношение концентраций кетонной и енольной форм ацетилацетона по измерению площадей соответствующих резонансных полос [20, 81]; константа таутомерного равновесия, полученная Баром [20], хорошо согласуется с константой, полученной бромометрией. Конник и Поульзен [30] нашли концентрацию свободных ионов металлов в растворах фторида алюминия по высоте резонансного пика $Al^{27}$. Относительные концентрации ионов $AlF^{2+}$ и $AlF_2^+$ были получены по сдвигу $F^{17}$, и полученные результаты, хотя и грубые, удовлетворительно согласовались с потенциометрическими данными Броссета и Оринга [25].

Раздельные полосы поглощения нельзя получить в системах, где две или более быстро обменивающихся форм $S_1, S_2 \ldots$ участвуют в резонансе. В таких случаях химический сдвиг, наблюдаемый относительно данного пика поглощения, определяется выражением

$$\sigma = \sum_n \sigma_n [S_n], \qquad (13\text{-}39)$$

где $\sigma_n$ — химический сдвиг форм $S_n$ относительно одного и того же пика. Значение $\sigma_n$ не является постоянным для данной формы, оно очень чувствительно к магнитному окружению ядра. Часто используют поправку на разность в магнитной восприимчивости раствора, содержащего различные формы $S_n$, и раствора, содержащего вещество сравнения [72]. Этого можно избежать с помощью внутреннего стандарта во всех изучаемых растворах. В качестве внутреннего стандарта может быть выбрано или постороннее вещество [55], или исследуемые формы. Так, при изучении диссоциации гептафтормасляной кислоты Гуд и Рейли [73] измерили химический сдвиг $\alpha$-фтора относительно пика $\gamma$-фтора. Использование поправки на восприимчивость или внутреннего стандарта основано на предположении, что внешнемолекулярное окружение резонирующего ядра может быть полно описано средним магнитным влиянием раствора без учета магнитного эффекта ионной атмосферы. Однако было показано, что величина химического сдвига может быть значительно изменена под влиянием концентрации инертных ионов [7, 31]. Поэтому нужно с большой предосторожностью интерпретировать измерения химических сдвигов в присутствии фоновых электролитов. Например, если влияние ацетат-ионов на резонанс таллия(I) [41а, 59] приписывается только комплексообразованию, то величина $\beta_1$ только приближенно согласуется с величиной, полученной кондуктометрическим методом. Однако изменение резонанса таллия(I) с концентрацией гидроксильных ионов

может быть также описано на основании образования TlOH [41a].

Если значения $\sigma_n$, скорректированные на изменения восприимчивости, постоянны при использованных условиях, то измерения $\sigma$ в зависимости от состава раствора могут применяться для изучения равновесия. В принципе данные $\sigma(A, B)$ можно анализировать методами, аналогичными методам, применяемым для обработки данных $A_s(A, B)$ (см. гл. 13, разд. 1). Хотя техника ядерномагнитной спектроскопии не может еще дать результаты высокой точности, она особенно ценна для исследования равновесия в растворах кислот и оснований, слишком слабых или слишком сильных, чтобы их можно было изучить классическими методами. Например, химический сдвиг протонов относительно сдвига для воды использовался для изучения диссоциации азотной [7, 60, 70], хлорной [60, 70], серной [60, 72], трифторуксусной [71] и гептафтормасляной [73] кислот и гидроокисей аммония [58] и натрия [60]. Найденное для умеренно сильной иодноватой кислоты p$K$ хорошо согласуется с величинами, полученными классическими методами [69]. Амин-протонное равновесие было изучено с помощью протонных сдвигов относительно иона тетраметиламмония [55]. Аналогично, константы диссоциации азотной [59, 104], трифторуксусной [71], хлорной [105] и галогенводородных кислот [105] были получены по химическим сдвигам галогена и азота относительно недиссоциированных кислот (см. рис. 69). Химический сдвиг протонного магнитного резонанса относительно сдвига для чистого хлороформа был использован для изучения комплексообразования в бинарных системах хлороформ — ацетон и хлороформ — триэтиламин [74].

## 5. ОПТИЧЕСКОЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКОЕ ВРАЩЕНИЕ

Молекулы без плоскости симметрии оптически активны и способны вращать плоскость поляризации света. Измеряемый угол вращения **R** для раствора, который содержит ряд оптически-активных форм $BA_n$ и A, определяется выражением

$$\mathbf{R} = l\left(\sum_{0}^{N} r_n\,[BA_n] + r_A a\right), \qquad (13\text{-}40)$$

где $r_n$ и $r_A$ — молярные углы вращения форм $BA_n$ и A соответственно, *град* · *см*$^{-1}$; $l$ — длина оптического пути, *см*. Величины $r_n$ и $r_A$ и, следовательно, **R** меняются в зависимости от длины волны поляризованного света; часто используют D-линию натрия. Так как уравнение (13-40) совершенно аналогично урав-

нению (13-4), то данные $\mathbf{R}(A, B)$ могут быть анализированы методами, описанными в разд. 1 гл. 13, для вычисления констант устойчивости по данным $A_s(A, B)$. Функция $\mathbf{R}(\lg h)$ для некоторых аминов показана на рис. 71.

Хотя Вуд [161] пытался связать оптическую активность со степенью диссоциации кислот еще в 1914 г., поляриметрический

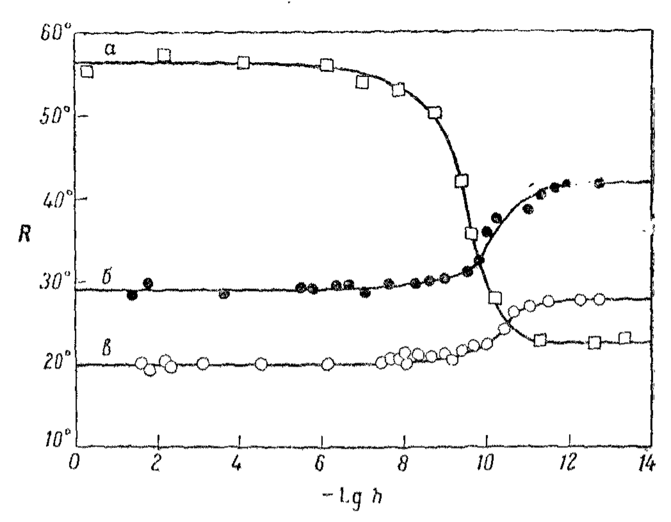



Рис. 71. Оптическое вращение R некоторых аминов как функция $\lg h$ [89].

*а* — норфедрин; *б* — дексамфетамин; *в* — метамфетамин.

метод мало использовался при изучении равновесия. Однако он был применен для определения констант диссоциации ряда кислот и оснований [85, 89, 111, 113, 142] и для изучения системы медь(II) — *d*-тартрат [43]. Более того, оптически активный ментол был применен как вспомогательная группа в системе H, A, 𝔄 для определения диссоциации неактивной кислоты HA [107].

Некоторые вещества, которые в обычном состоянии оптически неактивны, становятся активными при помещении в магнитное поле, направленное параллельно световому потоку; это явление известно как *эффект Фарадея.* Угол вращения раствора, который содержит несколько форм, обусловливающих этот эффект, определяется по уравнению (13-40); в этом случае параметры $r_n$ и $r_A$ представляют произведения напряженности магнитного поля на константы Вердета для различных форм. Значения $K_3$ и $K_4$ для иодидных [46] и тиоцианатных [47] ком-

плексов ртути(II) были вычислены из измерений изменения магнитооптического вращения в зависимости от концентрации свободного лиганда, и, в принципе, этот метод мог бы использоваться для изучения равновесия других форм, которые проявляют эффект Фарадея.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc. London, **A205**, 135 (1951).
2. Ågren A., Acta Chem. Scand., **8**, 266 (1954).
3. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **3**, 783 (1949); **5**, 199, 1151 (1951).
4. Anderson P. W., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 317 (1954).
5. Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, New York, 1955.
6. Ang Kok-Peng, J. Phys. Chem., **62**, 1109 (1958).
7. Axtmann R. C., Shuler W. E., Murray B. B., J. Phys. Chem., **64**, 57 (1960).
8. Бабко А. К., ЖОХ, **17**, 443 (1947).
9. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., ЖОХ, **26**, 996 (1956).
10. Бабко А. К., Клейнер К. Е., ЖОХ, **17**, 1259 (1947).
11. Бабко А. К., Рычкова Т. П., ЖОХ, **18**, 1617 (1948).
12. Radoz-Lambling J., Ann. chim. Paris, **8**, 586 (1953).
13. Bale W. D., Davies E. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **52**, 816 (1956).
14. Bale W. D., Davies E. W., Morgans D. B., Monk C. B., Discussions Faraday Soc., № 24, 94 (1957).
15. Barrow G. M., Yerger E. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5247 (1954).
16. Bell R. P., Panckhurst M. H., Rec. trav. chim., **75**, 725 (1956).
17. Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2703 (1949).
18. Bent H. E., French C. L., J. Am. Chem. Soc., **63**, 568 (1941).
19. Bernstein H. J., Allen G., J. Opt. Soc. Am., **45**, 237 (1955).
20. Bhar B. N., Arkiv Kemi, **10**, 223 (1956).
21. Biggs A. I., Parton H. N., Robinson R. A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 5844 (1955).
22. Bjerrum J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd., **21**, № 4 (1944).
23. Bjerrum J., Jørgensen C. K., Acta Chem. Scand., **7**, 951 (1953).
24. Broersma S., J. Chem. Phys., **26**, 1405 (1957).
25. Brosset C., Orring J., Svensk Kem. Tidskr., **55**, 101 (1943).
26. Burns E. A., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2704 (1957).
27. Burton K., Biochem. J., **71**, 388 (1959).
28. Cohen S. R., Plane R. A., J. Phys. Chem., **61**, 1096 (1957).
29. Cohn M., Townsend J., Nature, **173**, 1090 (1954).
29a. Conger R. L., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952).
30. Connick R. E., Poulsen R. E., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5153 (1957).
31. Connick R. E., Poulsen R. E., J. Phys. Chem., **62**, 1002 (1958).
31a. Коттон Ф., в книге «Современная химия координационных соединений» под редакцией Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
32. Davies E. W., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **53**, 442 (1957).
33. Davies W. G., Prue J. E., Trans. Faraday Soc., **51**, 1045 (1955).
34. Delwaulle M. L., Spectrochim. Acta (Supplement), 566 (1957).

35. Delwaulle M. L., François F., Bull. soc chim. France, 7, 359 (1940).
36. Eijdman F. M., Rec. trav. chim., 25, 83 (1906).
37. Ettori J., Scoggan S. M., Arch. Biochem. Biophys., **78**, 213 (1958).
38. Evans M. G., Nancollas G. H., Trans. Faraday Soc., **49**, 363 (1953).
39. Extermann R. C., Denis P. M., Béné G. J., Arch. sci. Geneva, **2**, 369 (1949).
40. Foster R., Nature, **173**, 222 (1954).
41. François F., Delwaulle M. L., J. chim. phys., **46**, 80 (1949).
41a. Freeman R., Gasser R. P. H., Richards R. E., Wheeler D. H., Mol. Phys., **2**, 75 (1959).
42. Fromherz H., Menschick W., Z. phys. Chem. (Leipzig), **7B**, 439 (1930).
43. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
44. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **5**, 139 (1951).
45. Fuson N., Pineau P., Josien M. L., J. chim. phys., **55**, 454 (1958).
46. Gallais F., Ann. chim. Paris, **10**, 117 (1938); J. chim. phys. **35**, 212, 249 (1938).
47. Gallais F., Mounier J., Compt. rend., **223**, 790 (1946).
48. Gamlen G. A., Jordan D. O., J. Chem. Soc., **1953**, 1435.
49. George J. H. B., Rolfe J. A., Woodward L. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 375 (1953).
50. Gimblett F. G. R., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **51**, 793 (1955).
51. Glusker D. L., Thompson H. W., J. Chem. Soc., **1955**, 471.
52. Goldring L. S., Hawes R. C., Hare G. H., Beckman A. O., Stickney M. E., Anal. Chem., **25**, 869 (1953).
53. Griffiths J. H. E., Discussions Faraday Soc., № 19, 106 (1955).
54. Grunwald E., Coburn W. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1322 (1958).
55. Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 641 (1957).
56. Gutowsky H. S., Discussions Faraday Soc., № 19, 187 (1955).
57. Gutowsky H. S., in Berl W. G., Ed., Physical Methods in Chemical Analysis, vol. III, Academic Press, Inc., New York, 1956.
58. Gutowsky H. S., Fujiwara S., J. Chem. Phys., **22**, 1782 (1954).
59. Gutowsky H. S., McGarvey B. R., Phys. Rev., **91**, 81 (1953).
60. Gutowsky H. S., Saika A., J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
61. von Halban H., Ebert L., Z. phys. Chem. (Leipzig), **112**, 359 (1924).
62. von Halban H., Kortüm G., Seiler M., Z. phys. Chem. (Leipzig), **A173**, 449 (1935).
63. Harley J. H., Wiberley S. E., Instrumental Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
64. Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **6**, 1 (1953).
65. Heidt L. J., Ekstrom L., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1260 (1957).
66. Heller J., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **34**, 1876 (1951).
67. Hickmott T. W., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 1339 (1952).
68. Hiskey C. F., Anal. Chem., **21**, 1440 (1949).
69. Hood G. C., Jones A. C., Reilly C. A., J. Phys. Chem., **63**, 101 (1959).
70. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. Chem. Phys., 22, 2067 (1954); Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **32**, 127 (1960).
71. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **23**, 2229 (1955).
72. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., 27, 1126 (1957).
73. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., 28, 329 (1958).

74. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Chem. Phys., **23**, 1244 (1955).
75. Hughes E. B., Jellinek H. H. G., Ambrose B. A., J. Phys. a. Coll. Chem., **53**, 414 (1949).
76. Hughes H. K., Anal. Chem., **24**, 1349 (1952).
77. Irving H., Ewart J. A. D., Wilson J. T., J. Chem. Soc., **1949**, 2672.
78. Irving H., Mellor D. H., J. Chem. Soc., **1955**, 3457.
79. Irving H., Rossotti H. S., Harris G., Analyst, **80**, 83 (1955).
80. Janssen M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 340 (1958).
81. Jarrett H. S., Sadler M. S., Shoolery J. N., J. Chem. Phys., **21**, 2092 (1953).
82. Jones L. H., Penneman R. A., J. Chem. Phys., **22**, 965 (1954).
83. Jørgensen C. K., Acta Chem. Scand., **8**, 175 (1954).
84. Josien M. L., Leickman J. P., Fuson N., Bull. soc. chim. France, **1958**, 188.
85. Juvet R. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1796 (1959).
86. Kastle J. H., Am. Chem. J., **33**, 46 (1905).
87. Ketelaar J. A. A., van de Stolpe P., Goudsmit A., Dzcubas W., Rec. trav. chim., **71**, 1104 (1952).
88. Kingery W. D., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2393 (1949).
89. Kisbye J., Bols T., Dansk Tidsskr. Farm., **31**, 205 (1957).
90. Клейнер К. Е., ЖОХ, **20**, 1747 (1950).
91. Kolthoff I. M., Leussing D. L., Lee T. S., J. Am. Chem. Soc., **73**, 390 (1951).
92. Kortüm G., Z. phys. Chem. (Leipzig), **B33**, 243 (1936).
93. Kortüm G., Seiler M., Angew. Chem., **52**, 687 (1939).
94. Kortüm G., Kolorimetrie und Spectralphotometrie, 2d ed., Springer-Verlag, Berlin, 1948.
95. Kortüm G., von Halban H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **170A**, 212 (1934).
96. Козырев Б. М., Discussions Faraday Soc., № 19, 135 (1955).
97. Козырев Б. М., Ривкинд А. И., Ж. экспер. и теорет. физ., **27**, 69 (1954).
98. Kruh R., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4865 (1954).
99. Landford O. E., Kiehl S. J., J. Am. Chem. Soc., **64**, 291 (1942).
100. Landford O. E., Quinan J. R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2900 (1948).
101. Longuet-Higgins H. C., Discussions Faraday Soc., № 19, 9 (1955).
102. Lord R. C., Nolin B., Stidham H. D., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1365 (1955).
103. Lunn A. K., Morton R. A., Analyst, **77**, 718 (1952).
104. Masuda Y., Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 432 (1953).
105. Masuda Y., Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 82 (1954).
106. McConnell H., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3164 (1950).
107. McEwen W. K., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1124 (1936).
108. McGarvey B. R., J. Phys. Chem., **61**, 1232 (1957).
109. McKay W., Rossotti F. J. C., неопубликованные данные.
110. Morgan L. O., Nolle A. W., Hull R. L., Murphy J., J. Chem. Phys., **25**, 206 (1956).
111. Mousseron M., Granger R., Bull. soc. chim. France, **1947**, 850.
112. Näsänen R., Lumme P., Mukula A. L., Acta Chem. Scand., **5**, 1199 (1951).
113. Nebbia G., Ann. chim. Rome, **48**, 695 (1958).
114. Newman L., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4571, 4576 (1957).
115. Newton T. W., Arcand G. M., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2449 (1953).
116. Newton T. W., Baker F. B., J. Phys. Chem., **61**, 934 (1957).

117. Olerup H., Järnkloridernas komplexitet, Lindstedts Universitets-Bokhandel, Lund, 1944.
118. Panckhurst M. H., Parton H. N., Trans. Faraday Soc., **51**, 806 (1955).
119. Parker F. S., Kirschenbaum D. M., J. Phys. Chem., **63**, 1342 (1959).
120. Paulus M. G., Hutchinson J. F., Jones H. C., J. Am. Chem. Soc., **37**, 1694 (1915).
121. Penneman R. A., Jones L. H., J. Chem. Phys., 24, 293 (1956).
122. Pineau P., Fuson N., Josien M. L., J. chim. phys., **55**, 464 (1958).
123. Posey F. A., Taube H., J. Am. Chem. Soc., **78**, 15 (1956).
124. Prigogine I., J. chim. phys., **45**, 17 (1948).
125. Rabinowitch E., Stockmayer W. H., J. Am. Chem. Soc., **64**, 335 (1942).
126. Rao I. R., Proc. Roy. Soc. London, **127A**, 279 (1930).
127. Redlich O., Chem. Revs., **39**, 333 (1946).
128. Redlich O., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1883 (1943).
129. Redlich O., Holt E. K., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
130. Ривкинд А. И., ЖНХ, **2**, 1263 (1957).
131. Ривкинд А. И., ДАН СССР, **100**, 933 (1955).
132. Ривкинд А. И., ЖНХ, **4**, 1291 (1959).
133 Robinson R. A., Kiang A. K., Trans. Faraday Soc., **52**, 327 (1956).
134. Rodier G., Compt. rend., **232**, 513 (1951).
135. Rosenblatt D. H., J. Phys. Chem., 58, 40 (1954).
136. Rosenstein L., J. Am. Chem. Soc., **34**, 1117 (1912).
137. Sacconi L., J. Phys. Coll. Chem., **54**, 829 (1950).
138. Sager E. E., Siewers I. J., J. Research NBS, **49**, 7 (1952).
139. Salm E., Z. Elektrochem., **12**, 99 (1906).
140. Salm E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **57**, 471 (1907).
141. Salm E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **63**, 83 (1908).
142. Sawyer D. T., Bagger J. B., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5302 (1959).
143. Scott R. L., Rec. trav. chim., **75**, 787 (1956).
144. Selwood P. W., Schroyer F. K., Discussions Faraday Soc. № 8, 337 (1950).
145. Shaeffer E. J., Paulus M. G., Jones H. C., J. Am. Chem. Soc., **37**, 776 (1915).
146. Smith J. A. S., Quart. Revs. London, **7**, 279 (1953).
147. Smith M., Symons M. C. R., Trans. Faraday Soc., **54**, 338 (1958).
148. Smithson J. M., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1958**, 457.
149. Spooner R. B., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2184 (1949).
150. Stenström W., Goldsmith N., J. Phys. Chem., **30**, 1683 (1926).
151. Stock D. I., Davies C. W., J. Chem. Soc., **1949**, 1371.
152. Symons M. C. R., Rossotti F. J. C., Monk C. B., Discussions Faraday Soc., № 24, 117—121 (1957).
153. Tanaka N., Takamura T., J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 15 (1959).
154. Thamer B. J., J. Phys. Chem., **59**, 450 (1955).
155. Thamer B. J., Voigt A. F., J. Phys. Chem., **56**, 226 (1952).
156. Thomas G. O., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **52**, 685 (1956).
157. Vareille L., Bull. soc. chim. France, **1955**, 870.
158. Васильев В. П., ЖФХ, **31**, 692 (1957).
159. Vinogradov S. N., Linnell R. H., J. Chem. Phys., **23**, 93 (1955).
160. Wertz J. E., Chem. Revs., **55**, 829 (1955).
161. Wood J. K., J. Chem. Soc., **105**, 1988 (1914).
162. Woodward L. A., Quart. Revs. London, **10**, 185 (1956).

163. Woodward L. A., Ann. Repts. on Progr. Chem., Chem. Soc. London, **46**, 276 (1949).
164. Яцимирский К. Б., ЖНХ, **1**, 2306 (1956).
165. Яцимирский К. Б., Федорова Т. И., ЖНХ, **1**, 2310 (1956).
166. Яцимирский К. Б., Васильев В. П., ЖФХ, **30**, 28 (1956).
167. Young T. F., Record Chem. Progr. Kresge-Hooker Sci. Lib., **12**, 81 (1951).
168. Young T. F., Blatz L. A., Chem. Revs., **44**, 93 (1949).
169. Young T. F., Maranville L. F., Smith H. M., in Hamer W. J., Ed., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.

ГЛАВА 14

# КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

В гл. 6 описан метод Гульдберга и Вааге для определения констант устойчивости комплекса $BA_n$ по измерению скоростей его образования и диссоциации. В настоящей главе рассматриваются главным образом работы по растворам, в которых система B, A находится в равновесии. Если одна или несколько форм $BA_n (n \geqslant 0)$ или A самопроизвольно распадаются с измеримой скоростью, то комплексообразование можно проследить, определяя скорость распада в зависимости от $B$ и $A$. Кинетический метод можно применить также, если одна или несколько форм $BA_n$ или A реагирует с измеримой скоростью с добавленным веществом $S_1$ или ускоряет либо разложение $S_1$, либо реакцию между двумя добавленными веществами $S_1$ и $S_2$. Однако результаты часто трудно объяснить, если скорость реакции зависит от концентрации более чем одной формы $BA_n$ и A; еще большие затруднения возникают, если одна из добавленных форм действует в качестве вспомогательного лиганда или центральной группы и сама образует комплексы с B или A.

Для измерения скоростей реакции используется целый ряд физических и химических методов [21, 56а], но из-за ограниченной применимости кинетических методов для изучения равновесия подробности эксперимента не будут обсуждаться в этой главе.

## 1. СИСТЕМЫ, В КОТОРЫХ B И A НАХОДЯТСЯ В РАВНОВЕСИИ

### А. Определение одной концентрационной переменной

*Измерение концентрации свободного лиганда.* Кинетический метод наиболее часто используется для изучения систем, в которых известно или предполагается, что на скорость реакции влияет свободный лиганд, но не влияет ни одна из форм, содержащих центральную группу. В большинстве ранних работ определяли концентрацию водородных ионов в системе H,A, но также использовались методы для определения концентрации свободного лиганда в системах комплексов ионов металлов.

Если измерена $h$ как функция $A$ и $H$ или $a$ как функция $B$ и $A$, то можно рассчитать константы устойчивости форм $H_jA$ или $BA_n$, как описано в гл. 3 и 5.

В 1892 г. Тревор [63] измерил скорость инверсии сахарозы в растворах моноосновных кислот. Так как зависимость скорости реакции от концентрации водородных ионов была известна и так как предполагалось, что каталитическим действием форм НА и А можно пренебречь, то концентрацию водородных ионов и, следовательно, константы диссоциации кислот можно было вычислить. Позднее кинетический метод измерения концентрации водородных ионов использовался в ряде исследований одноосновных и двуосновных кислот.

Скорость одной ступени реакции

$$s_1S_1 + s_2S_2 + s_3S_3 + \ldots \longrightarrow, \tag{14-1}$$

в которой участвуют водородные ионы или которая катализируется водородными ионами, определяется выражением

$$\mathscr{R}' = -\frac{d[S_g]}{dt} = kh^i \prod_1^g [S_g]^{s_g}, \tag{14-2}$$

где $k$ — константа скорости каталитической реакции, $i$ — порядок реакции относительно водородных ионов. Получая значение $\mathscr{R}'$ как функцию времени $t$ и экстраполируя, находят скорость реакции $\mathscr{R}'^0$ в начальный момент времени. Так как начальные концентрации $S_g$ форм $S_g$ известны, то значение

$$\mathscr{R}'^0 = kh^i \prod_1^g S_g^{s_g} \tag{14-3}$$

является мерой начальной концентрации водородных ионов в растворе при условии, что величины $k$, $i$ и $s_g$ заранее определены с помощью растворов, в которых $h$ известно, что на скорость реакции не влияет ни одна форма, кроме $S_g$ и водородных ионов, и что коэффициенты активности и, следовательно, $k$ остаются постоянными в исследуемой области концентраций.

Однако некоторые кинетические исследования комплексообразования проводились в постоянной ионной среде. Если начальные концентрации формы $S_g$ сохраняются постоянными во время исследования, то начальная скорость пропорциональна $h^i$. В таких случаях нет необходимости в раздельном определении величин $k$ и $s_g$ при условии, что произведение $k\prod_1^g [S_g]^{s_g}$ измерено с помощью растворов известной концентрации водородных ионов. В реакциях кислотного катализа, в которых кон-

центрация водородных ионов остается постоянной, произведение

$$kh^i = \frac{\mathscr{K}'}{\prod_{1}^{g} [S_g]^{s_g}} \tag{14-4}$$

можно получить из измерений скорости реакции $\mathscr{K}'$ в зависимости от состава раствора без предварительного вычисления $\mathscr{K}'^0$. Тогда концентрация водородных ионов рассчитывается при том условии, что порядок реакции относительно каждой участвующей формы известен и что заранее определена величина $k$.

Концентрация водородных ионов определяется измерением скоростей иодид-иодатной [54] и бромид-броматной [8] реакций, которые являются реакциями второго порядка относительно водородных ионов. Инверсия сахарозы [41, 55, 63] и гидролиз эфиров [15, 17, 31, 38, 65] являются реакциями, которые наиболее часто используются в каталитическом определении $h$; другими примерами являются реакции ацетона с иодом [16, 18, 32], присоединение воды к изобутилену [14] и к эпихлоргидрину [37] и разложение диазоуксусного эфира [14, 16, 28, 56] и нитрита аммония [7]. Константы диссоциации кислот в спиртовых растворах вычислены из скоростей этерификации [22—25, 31, 51] и образования ацеталей [19].

Аналогичные каталитические исследования использовались для определения концентраций свободных гидроксильных ионов в растворах гидроокисей металлов. Были получены надежные значения $\beta_1$ для гидроксосистем кальция, бария и таллия(I) из измерений скоростей разложения диацетонового спирта [4, 13] и нитроэтана [3] и скорости гидролиза иодида карбэтоксиметилтриэтиламмония [5]. Однако при изучении скорости гидролиза этилацетата [5] были получены гораздо более низкие значения констант устойчивости, что было приписано образованию ионной пары между свободным ионом металла и промежуточным комплексом эфира с BOH, т. е. каталитическому влиянию формы BOH. Белл и Waнд [5] считают, что вероятнее всего образование эфиргидроксокомплекса иона металла в переходном состоянии происходит в заметной степени только тогда, когда переходные эфирогидроксо-формы очень малы, и поэтому авторы рекомендуют, чтобы каталитическое определение концентрации гидроксильных ионов проводилось при изучении разложения больших молекул, таких, как диацетоновый спирт.

Кинетический метод также использовался для определения свободной концентрации ряда органических лигандов. Например, найдено, что скорость декарбоксилирования растворов нитроацетатных комплексов металлов пропорциональна концен-

трации свободных нитроацетатных ионов [42]. Свободная концентрация имидазола в растворах меди (II) и цинка (II) получена из скорости гидролиза *n*-нитрофенилацетата, катализируемого имидазолом [34]. Подобным образом были изучены системы, содержащие глицилглицинатные [35] и пептидные [33] комплексы. Были сделаны попытки определить концентрацию свободного лиганда в растворах карбоксилатов металлов, измеряя скорость разложения нитрамида, которое катализировалось карбоксильными ионами [42]. Однако, поскольку полученные константы устойчивости были несколько ниже сообщенных ранее, возможно, что карбоксилатные комплексы также оказывают некоторое каталитическое влияние на реакцию разложения. Константа устойчивости комплекса гексаметилбензола с пикрилхлоридом была получена при измерении скорости реакции пикрилхлорида с триэтиламином [48], но полученное значение было также неверно из-за взаимодействия между комплексом и триэтиламином [46].

Последние два примера, наряду с исследованием Беллом и Ваиндом гидролиза эфира в растворах гидроокисей металлов [5], подчеркивают необходимость большой предосторожности в применении кинетического метода для определения концентрации свободного лиганда. Как водородные, так и гидроксильные ионы катализируют ряд реакций, и следует измерять скорости по крайней мере двух различных реакций при нахождении констант устойчивости данной системы для того, чтобы быть уверенным, что ни одна из форм $H_jA\,(j\geqslant0)$ или $B(OH)_n\,(n\geqslant0)$ не является каталитически активной. Следует также проводить исследования, используя различные концентрации добавляемых форм $S_1$ и $S_2$, чтобы обнаружить присутствие смешанных комплексов. Если при данных условиях образуется только первый комплекс, то следует проверять, чтобы экспериментальная кривая образования была идентична по форме с кривой теоретической функции $\bar{n}(\lg a)$ для систем, в которых $N=1$ (гл. 5, разд. 1), по возможности в широкой области концентраций свободного лиганда.

*Измерения* $[BA_c]\,(c\geqslant0)$. Свободную концентрацию центральной группы или данного комплекса $BA_c$ можно иногда получить методами, совершенно аналогичными методам определения концентрации свободного лиганда. Если в ступени реакции (14-1) участвуют формы $BA_c$ или она ими катализируется, то начальная скорость реакции может определяться выражением

$$\mathscr{R}'^{0}=k\,[BA_c]^{l}\prod_{1}^{g}S_g^{s_g}, \qquad (14\text{-}5)$$

где $i$ — порядок реакции относительно $BA_c$. Кинетические данные такого типа удобно анализировать с помощью наблюдаемых констант скорости

$$k_{\text{набл}} = \frac{\mathcal{R}'^0}{B^i \prod_1^g S_g^{s_g}}. \qquad (14\text{-}6)$$

Из уравнений (14-5), (14-6) и (3-3) получаем, что

$$k_{\text{набл}} = k\left(\frac{[BA_c]}{B}\right)^i = k\alpha_c^i. \qquad (14\text{-}7)$$

Следовательно, изменения $k_{\text{набл}}$ с концентрацией свободного лиганда можно использовать для получения функции $k^{1/i}\alpha_c(a)$ при условии, что $i$ известно. Значения $k$ и константы устойчивости вычисляются или методом подбора и совмещения кривых, или последовательной экстраполяцией (гл. 5).

С другой стороны, величину $k$ можно определить отдельно с помощью растворов, в которых $\alpha_c=1$.

Сайкс [59] использовал реакцию иодида железа(III), чтобы определить $\alpha_0$ для железа(III) в растворах, содержащих нитратные, сульфатные и гидроксильные ионы; при этом предполагалось, что в перхлоратных растворах $\alpha_0=1$. Кинетически было определено значение $\alpha_c(c>0)$ для систем, в которых самопроизвольно разлагается одна форма. Измерение скорости разложения гексафторсиликатного иона в щелочном растворе использовалось для вычисления константы равновесия реакции [45]

$$SiF_6^{2-} \rightleftarrows SiF_4 + 2F^-.$$

Константа равновесия реакции гидролиза

$$CrCl_2^+ + H_2O \rightleftarrows CrCl_2OH + H^+$$

была определена подобным образом измерением скорости разложения $CrCl_2OH$ в $CrClOH^+$ и $CrOH^{2+}$ [36].

Кинетический метод также использовался для изучения конкурирующего комплексообразования в системе В, А, $\mathfrak{A}$ (гл. 4, разд. 4). Было найдено, что при низких концентрациях оксалат-иона скорость окисления щавелевой кислоты бромом в растворах марганца(III) пропорциональна квадрату концентрации первого оксалатного комплекса $B\mathfrak{A}$ марганца(III) [62]. Поэтому значения $\beta_1$ для хлоридных и бромидных комплексов ВА марганца(III) могли быть вычислены по уменьшению скорости реакции, вызванному присутствием галогенидных ионов.

*Исследование скоростей биологических реакций.* Кинетические исследования биологических процессов также использо-

вались для определения концентрационных переменных $a$ и $[BA_n]$. Например, комплексообразование между ионами бериллия и щелочной фосфатазой было изучено измерением свободной концентрации фосфатазы ферментативным путем. Фермент был также использован в качестве вспомогательного лиганда (гл. 4, разд. 4) при изучении комплексов иона бериллия с рядом органических кислот [52]. Концентрация свободных ионов кальция в цитратных растворах и, следовательно, константа устойчивости цитрата кальция были получены из измерения скорости сердцебиения лягушки [26]; ион кальция был затем использован как вспомогательная центральная группа (гл. 4, разд. 3) для изучения цитратных комплексов магния. Однако эти остроумные методы менее точны, чем обычные методы, и не имеют перед последними явных преимуществ.

### Б. Более сложные реакции

Интерпретация кинетических данных намного усложняется, если на скорость реакции (14-1) влияют концентрации более одной из форм A и $BA_n$, как это было при изучении оксалатных комплексов марганца(III) в работе Таубе [61]. Было найдено, что разложение оксалат-иона марганцем(III) и окисление щавелевой кислоты хлором в растворах марганца(III) [60] являются реакциями первого порядка относительно общей концентрации иона металла. Найденные для этих реакций константы скорости определяются поэтому уравнением (14-6) при $i=1$; т. е.

$$k_{\text{набл}} = \frac{\sum_0^N k_n [BA_n]}{B} = \frac{\sum_0^N k_n \beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n}, \qquad (14\text{-}8)$$

где $k_n$ — определенная константа скорости для реакции, включающей одну форму $BA_n$. В принципе, экспериментальная функция $k_{\text{набл}}(a)$ может быть анализирована для получения величин $k_n$ и $\beta_n$ с помощью одного из методов, описанных в гл. 13 для обработки спектрофотометрических данных $\mathscr{E}, a$.

Подобный анализ можно провести для кинетических исследований реакций, которые являются реакциями второго порядка относительно общей концентрации ионов металла, например окисление растворов сульфата железа(II) кислородом [30]. Предполагается, что ступенью, определяющей скорость этого процесса, является реакция

$$Fe^{2+} + Fe(SO_4)_n^{2(1-n)+} + O_2 \xrightarrow{k_n} \qquad (14\text{-}9)$$

для значений $n \geqslant 0$. Поэтому наблюдаемая константа скорости определяется уравнением (14-6) при $i = 2$ и соотношением

$$k_{\text{набл}} = \frac{b \sum_{0}^{N} k_n [\text{BA}_n]}{B^2} = \frac{\sum_{0}^{N} k_n \beta_n a^n}{\left( \sum_{0}^{N} \beta_n a^n \right)^2}, \qquad (14\text{-}10)$$

а параметры $k_n$ и $\beta_n$ можно в принципе получить из экспериментальной функции $k_{\text{набл}}(a)$. Данные для системы сульфата железа(II) анализировались в предположении, что образуется только первый комплекс BA. Значение $k_0$ было получено в отсутствие сульфат-ионов, а $k_1$ и $\beta_1$ были найдены методом подбора.

Другим типом системы является система, в которой протекает реакция первого порядка относительно как центральной группы, так и лиганда. Например, реакции эпимеризации некоторых сульфинатов в нитробензоле катализируются как хлорид-ионами A, так и недиссоциированным хлористым водородом B [27].

Таким образом,

$$k_{\text{набл}} = \frac{\mathfrak{R}'^0}{AB \prod_{1}^{g} S_g^{s_g}} = k \frac{ab}{AB}. \qquad (14\text{-}11)$$

Если $HCl_2^-$ — единственный комплекс, образованный между хлористым водородом и хлорид-ионами, и если он не катализирует реакцию эпимеризации, тогда

$$k_{\text{набл}} = k \frac{(A - [\text{BA}])(B - [\text{BA}])}{AB}. \qquad (14\text{-}12)$$

Величина $k$ была определена при использовании таких разбавленных растворов катализаторов, что были справедливы приближения $A \sim a$ и $B \sim b$. Концентрации формы BA в более концентрированных растворах были вычислены из измерений $k_{\text{набл}}$ как функции $A$ и $B$. Константы устойчивости, полученные с помощью трех различных сульфинатов, хорошо согласовывались друг с другом, указывая на то, что уравнение (14-12) справедливо и что каталитическое действие иона $HCl_2^-$ незначительно. Уравнение (14-12) также использовалось для вычисления константы устойчивости комплекса BA анилин — 2, 4-динитробензол из измерений скорости реакции между анилином и 2,4-динитробензолом [47].

Интерпретация кинетики реакций между двумя типами ионов металлов B и $\mathfrak{B}$ особенно трудна, так как обе центральные группы могут образовывать комплексы с лигандом A. Кинетика изотопного обмена между двумя ионами одного металла в разновалентных состояниях подробно обсуждается Амфлетом [1], Странксом и Уилкинсом [57]. Это реакции первого порядка относительно общих концентраций группы B и $\mathfrak{B}$. Подобная кинетика наблюдалась для окислительно-восстановительных реакций между ионами различных металлов, например для систем кобальт(III) — таллий(I) [2] и железо(III) — олово(II) [20]. Если ступенью, определяющей скорость указанных обменных и окислительно-восстановительных реакций, является

$$BA_n + \mathfrak{B}A_{\mathfrak{n}} \xrightarrow{k_{n,\,\mathfrak{n}}}$$

для значений $0 \leqslant n \leqslant N$ и $0 \leqslant \mathfrak{n} \leqslant \mathfrak{N}$, то найденная константа скорости для растворов, содержащих начальные концентрации ионов металлов $B$ и $\mathfrak{B}$, определяется выражением

$$k_{\text{набл}} = \frac{\mathscr{R}'^0}{B\mathfrak{B}} = \frac{\sum\limits_0^N \sum\limits_0^{\mathfrak{N}} k_{n,\,\mathfrak{n}}\beta_n\beta_{\mathfrak{n}}a^{n+\mathfrak{n}}}{\left(\sum\limits_0^N \beta_n a^n\right)\left(\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} \beta_{\mathfrak{n}} a^{\mathfrak{n}}\right)}. \qquad (14\text{-}13)$$

Поскольку уравнение (14-13) содержит $(1+2N+2\mathfrak{N}+N\mathfrak{N})$ параметров, то решение его крайне затруднительно, за исключением простейших случаев. Работа была ограничена системами, в которых известно или предполагается, что один ион металла, скажем $\mathfrak{B}$, не образует комплексов при данных условиях. Уравнение (14-13) тогда упрощается и принимает вид следующего уравнения:

$$k_{\text{набл}} = \frac{\mathscr{R}'^0}{B\mathfrak{B}} = \frac{\sum\limits_0^N k_{n,0}\beta_n a^n}{\sum\limits_0^N \beta_n a^n}, \qquad (14\text{-}14)$$

которое, в принципе, можно решить для $(2N+1)$ параметров $k_{n,0}$ и $\beta_n$. Таким образом обменные реакции железа(II) — (III), таллия(I) — (III), нептуния(V) — (VI) использовались для изучения комплексообразования в системах фторида железа(III) [29], цианида [44] и сульфата [12] таллия(III) и хлорида нептуния(VI) [58]. Подобным образом были получены константы устойчивости комплексов сульфата кобальта(III) [2] и гало-

генидов железа(III) [20] из кинетических исследований реакций кобальт(III) — таллий(I) и железо(III) — олово(II).

Во всех случаях предполагалось, что ион более низкой валентности был полностью незакомплексован.

### В. Ограничения кинетического метода

Кинетический метод определения констант устойчивости имеет ряд существенных недостатков даже по сравнению со спектрофотометрией, с которой он, в принципе, несколько сходен. Начальную скорость реакции $\mathscr{R}'$ нельзя измерить непосредственно, ее надо определить экстраполяцией на нулевое время, что увеличивает некоторую неопределенность в экспериментальных результатах. Более того, из экспериментальных данных можно получить лишь одну функцию $k_{\text{набл}}(a)$, в то время как соответствующая спектрофотометрическая функция $\mathscr{E}$ $(a)$ может быть определена для нескольких длин волн. Если на скорость реакции влияет несколько форм $BA_n$, A, то интерпретация кинетических данных также усложнена, как и интерпретация спектрофотометрических результатов, или даже в большей степени (например, для обменных и окислительно-восстановительных реакций). Поэтому лучше всего применение метода следует ограничивать теми системами, для которых можно твердо установить, что только одна из форм $BA_n$ или A влияет на кинетику исследуемой реакции.

## 2. БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

Равновесие между B и A достигается иногда в две (или более) ступени, которые протекают с различными скоростями. Если скорость первой реакции велика по сравнению с последующими изменениями, то константу устойчивости первого продукта реакции можно получить из измерений, сделанных сразу же после смешивания компонентов B и A (см. гл. 6, разд. 1). Например, реакции

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \text{ (быстрая)}, \qquad (14\text{-}15)$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O \text{ (медленная)} \qquad (14\text{-}16)$$

были изучены с помощью измерений электропроводности [50], термометрии [49] и индикаторной абсорбциометрии [9] с использованием проточных приборов. Совсем недавно Майер и Шварценбах [39, 53] применили проточную аппаратуру для измерения концентрации водородных ионов. Смешивание растворов

бикарбоната натрия и соляной кислоты и измерение потенциала стеклянного электрода проводилось за $10^{-2}$ *сек.* Результаты хорошо согласовывались с константой равновесия для реакции (14-15), которая была получена из измерений высоковольтной проводимости [64] (гл. 15, разд. 1, Б). Проточная техника была также использована для изучения быстрых реакций, которые происходят при подкислении растворов хроматов, молибдатов, вольфраматов [53] и ванадатов [40].

## ЛИТЕРАТУРА


1. Amphlett C. B., Quart. Revs. London, **8**, 219 (1954).
2. Ashurst K. G., Higginson W. C. E., J. Chem. Soc., **1956**, 343.
3. Bell R. P., Panckhurst M. H., J. Chem. Soc., **1956**, 2836.
4. Bell R. P., Prue J. E., J. Chem. Soc., **1949**, 362.
5. Bell R. P., Waind G. M., J. Chem. Soc., **1950**, 1979.
6. Bell R. P., Waind G. M., J. Chem. Soc., **1951**, 2357.
7. Blanchard A. A., Z. phys. Chem. (Leipzig), **41**, 681 (1902).
8. Bray W. C., Liebhafsky H. A., J. Am. Chem. Soc., **57**, 51 (1935).
9. Brinkman R., Margaria R., Roughton F. J. W., Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A232**, 65 (1933).
10. Brønsted J. N., King C. V., Z. phys. Chem. (Leipzig), **130**, 699 (1927).
11. Brønsted J. N., Volqvartz K., Z. phys. Chem. (Leipzig), **134**, 97 (1928).
12. Brubaker C. H., Mickel J. P., J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 55 (1957).
13. Caton J. A., Prue J. E., J. Chem. Soc., **1956**, 671.
14. Ciapetta F. G., Kilpatrick M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 639 (1948).
15. Dawson H. M., Hall G. V., Key A., J. Chem. Soc., **1928**, 2844.
16. Dawson H. M., Hoskins C. R., J. Chem. Soc., **1926**, 3166.
17. Dawson H. M., Lowson W., J. Chem. Soc., **1929**, 1217.
18. Dawson H. M., Smith J. E., J. Chem. Soc., **1929**, 2530.
19. Deyrup A. J., J. Am. Chem. Soc., **56**, 60 (1934).
20. Duke F. R., Pinkerton R. C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3045 (1951).
21. Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism: A Study of Homogeneous Chemical Reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953.
22. Goldschmidt H., Z. Elektrochem., **15**, 4 (1909).
23. Goldschmidt H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **124**, 23 (1926).
24. Goldschmidt H., Mathiesen E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **121**, 153 (1926).
25. Goldschmidt H., Thuesen A., Z. phys. Chem. (Leipzig), **81**, 30 (1913).
26. Hastings A. B., McLean F. C., Eichelberger L., Hall J. L., da Costa E., J. Biol. Chem., **107**, 351 (1934).
27. Herbrandson H. F., Dickerson R. T., Weinstein J., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4046 (1954).
28. Holmberg B., Z. phys. Chem. (Leipzig), **70**, 153 (1910).
29. Hudis J., Wahl A. C., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4153 (1953).
30. Huffman R. E., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4836 (1956).
31. Joyner R. A., Z. anorg. Chem., **77**, 103 (1912).
32. Kolthoff I. M., Johnston W. F., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4563 (1951).

33. Koltun W. L., Clark R. E., Dexter R. N., Katsoyannis P. G., Gurd F. R. N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 295 (1959).
34. Koltun W. L., Dexter R. N., Clark R. E., Gurd F. R. N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4188 (1958).
35. Koltun W. L., Gurd F. R. N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 301 (1959).
36. Lamb A. B., Fonda G. R., J. Am. Chem. Soc., **43**, 1154 (1921).
37. Lindstrand F., Svensk Kem. Tidskr., **56**, 251 (1944).
38. Lundberg J., Z. phys. Chem. (Leipzig), **69**, 442 (1909).
39. Meier J., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **40**, 907 (1957).
40. Meier J., Schwarzenbach G., Chimia Switz., **12**, 328 (1958).
41. Noyes A. A., Z. phys. Chem. (Leipzig), **11**, 495 (1893).
42. Pedersen K. J., Acta Chem. Scand., **3**, 676 (1949).
43. Pedersen K. J., Acta Chem. Scand., **6**, 285 (1952).
44. Penna-Franca E., Dodson R. W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2651 (1955).
45. Rees A. G., Hudleston L. J., J. Chem. Soc., **1936**, 1334.
46. Ross S. D., Bassin M., Finkelstein M., Leach W. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 69 (1954).
47. Ross S. D., Kuntz I., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3000 (1954).
48. Ross S. D., Labes M. M., Schwarz M., J. Am. Chem. Soc., **78**, 343 (1956).
49. Roughton F. J. W., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2930 (1941).
50. Saal R. N. J., Rec. trav. chim., **47**, 73, 264 (1928).
51. Schreiner E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **111**, 419 (1924).
52. Schubert J., Lindenbaum A., J. Biol. Chem., **208**, 359 (1954).
53. Schwarzenbach G., Meier J., J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 302 (1958).
54. Skrabal A., Zahorka A., Z. Elektrochem., **33**, 42 (1927).
55. Smith W. A., Z. phys. Chem. (Leipzig), **25**, 144, 193 (1898).
56. Spitalsky E., Z. anorg. Chem., **54**, 265 (1907).
56а. Странкс Д., в книге «Современная химия координационных соединений» под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, ИЛ, М., 1963.
57. Stranks D. R., Wilkins R. G., Chem. Revs., **57**, 743 (1957).
58. Sullivan J. C., Cohen D., Hindman J. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4964 (1955).
59. Sykes K. W., J. Chem. Soc., **1952**, 124.
60. Taube H., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1418 (1947).
61. Taube H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1216 (1948).
62. Taube H., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3928 (1948).
63. Trevor J. E., Z. phys. Chem. (Leipzig), **10**, 321 (1892).
64. Wissburn K. F., French D. M., Patterson A., J. Phys. Chem., **58**, 693 (1954).
65. Wood J. K., J. Chem. Soc., **93**, 411 (1908).

ГЛАВА 15

# ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Кроме методов, описанных в гл. 7—14, для измерения констант устойчивости моноядерных комплексов были использованы и другие физические методы. В принципе, любое свойство, которое меняется со степенью комплексообразования, может быть использовано для определения положения равновесия. Некоторые измеряемые свойства $X$ определяются общим соотношением

$$X = \mathfrak{l}\left(x_{\mathrm{A}}a + \sum_{0}^{N} x_n [\mathrm{BA}_n]\right), \qquad (3\text{-}18)$$

где $x_{\mathrm{A}}$ и $x_n$ — соответствующие факторы интенсивности форм А и $\mathrm{BA}_n$, $\mathfrak{l}$ — постоянная, которая зависит от прибора. Если факторы интенсивности остаются постоянными при данных условиях, то величина

$$\mathscr{E} = \frac{X - \mathfrak{l}x_{\mathrm{A}}a}{\mathfrak{l}B} = \frac{\sum_{0}^{N} x_n\beta_n a^n}{\sum_{0}^{N} \beta_n a^n} \qquad (3\text{-}20)$$

является функцией только $a$, а значения $x_n$ и $\beta_n$ можно получить по данным $\mathscr{E}$, $B$, $a$ или $\mathscr{E}$, $B$, $A$ методами, аналогичными описанным в разд. 1 гл. 13 для вычисления констант устойчивости из спектрофотометрических измерений. Этот метод можно использовать для анализа измерений магнитной восприимчивости (гл. 15, разд. 4), теплоты реакции (гл. 15, разд. 5), диэлектрической поляризации в разбавленном растворе (гл. 15, разд. 3) и стехиометрического числа переноса в постоянной ионной среде (гл. 15, разд. 2, Б).

Уравнение (3-20) также представляет диэлектрическую поляризацию в более концентрированных растворах и электропроводность в электрических полях низкой напряженности (гл. 15, разд. 1, А), но в этих случаях факторы интенсивности меняются в зависимости от состава раствора и интерпретация измерений

еще более затрудняется. Константы устойчивости могут быть также получены при изучении нарушения равновесия, например, электрическим полем с большой напряженностью (гл. 15, разд. 1, Б) или ультразвуковыми волнами (гл. 15, разд. 6). Константы связывания небольших ионов большими группами можно получить измерением доннановского равновесия на полупроницаемой мембране (гл. 15, разд. 8). Свободную концентрацию одной или нескольких форм в инертной системе можно иногда получить калориметрией (гл. 15, разд. 5), электрофорезом (гл. 15, разд. 2, А) или, если обе группы В и А обладают высоким молекулярным весом, с помощью измерений скорости седиментации (гл. 15, разд. 7). Константы устойчивости комплексов большого размера также вычисляются по турбидиметрическим измерениям средневзвешенного молекулярного веса (гл. 15, разд. 9).

## 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

### А. Электропроводность в электростатическом поле низкой напряженности

Эквивалентная электропроводность раствора, содержащего электролит $\left(B_{z_A} A_{z_B}\right)_x$ (где $x \geqq 1$) в электрическом поле малой напряженности, определяется уравнением

$$\Lambda = \Lambda_s + \frac{10^3}{C}\left(z_A \, |u_A| \, a + \sum_0^N z_n \, |u_n| \, [BA_n]\right), \qquad (15\text{-}1)$$

где $\Lambda_s$ — поправка на электропроводность растворителя; $C$ — эквивалентная концентрация растворенного вещества; $z_A$, $z_n$ и $u_A$, $u_n$ — заряды и ионные подвижности соответственно форм А и $BA_n$. Так как

$$C = z_B B = z_A A \qquad \text{и} \qquad z_n = z_B - n z_A,$$

тогда

$$\Lambda = \Lambda_s + 10^3 \left[\frac{|u_A| \, a}{A} + \frac{\sum_0^N (z_B - n z_A) \, |u_n| \, \beta_n a^n}{z_B \sum_0^N \beta_n a^n}\right]. \qquad (15\text{-}2)$$

Значение $\Lambda$ для водных, неводных и смешанных растворов можно получить с помощью либо постоянного, либо переменного тока с частотой 500—2000 *гц*. Экспериментальные методы представлены в работе Робинсона и Стокса [59].

Однако две основные трудности ограничивают использование уравнения (15-2) для получения констант устойчивости из измерений $\Lambda$ в зависимости от $A$.

1. Для точной работы поправка $\Lambda_s$ для растворителя должна быть пренебрежимо мала по сравнению с последним членом в уравнении (15-2). Поэтому обычно невозможно контролировать коэффициенты активности с помощью постоянной ионной среды, так как ионы фонового электролита будут переносить бо́льшую часть тока. Поэтому измерения электропроводности следует интерпретировать с помощью «термодинамических» констант устойчивости, используя соотношение между коэффициентами активности и составом раствора. Недостатки этого метода рассматриваются в разд. 2, В гл. 2. Однако иногда можно получить стехиометрические константы устойчивости из кондуктометрических измерений концентрации водородных ионов в постоянной ионной среде (см. стр. 375).

2. Подвижность $u_A$ или $u_n$ иона непостоянна для данной формы, очень чувствительна к ионным взаимодействиям и, следовательно, к составу раствора. В отсутствие постоянной ионной среды необходимо поэтому вычислить функцию $\Lambda(B, A)$ для гипотетической системы B, A, в которой не происходит комплексообразования. Тогда, в принципе, можно получить константы устойчивости, используя различие этой кривой с экспериментальными данными.

Робинсон и Стокс [59], Нэш и Монк [54] рассмотрели различные попытки предсказать электропроводность раствора определенной концентрации. К сожалению, соотношение между $\Lambda$ и $A$ чрезвычайно сложно. Наиболее полную обработку представил Фуосс [29, 30], который показал, что электропроводность разбавленного раствора 1-1-электролита связана с его концентрацией выражением

$$\Lambda(1 + \varphi A) = \Lambda_\eta = \Lambda_0 - \mathbf{S}a^{\frac{1}{2}} + \mathbf{E}a \lg a + \mathbf{J}a - {}^T\beta_1 a \gamma_\pm^2 \Lambda_\eta \qquad (15\text{-}3)$$

при условии, что образуется только один комплекс BA. Член $\varphi$ зависит от гидродинамических радиусов $B^+$ и $A^-$ и может быть получен по изменению $\Lambda$ в зависимости от диэлектрической постоянной или независимо по измерениям вязкости. Параметры **S**, **E** и **J** содержат универсальные константы, вязкость и произведение $\mathscr{D}T$ диэлектрической постоянной на абсолютную температуру; в добавление к этому **S** и **E** зависят от эквивалентной электропроводности $\Lambda_0$ при бесконечном разбавлении, а **J** — от параметра ионного размера $\mathring{a}$. Метод, используемый для решения уравнения (15-3) относительно неизвестных $\Lambda_0$, ${}^T\beta_1$ и $\mathring{a}$ из измерений $\Lambda$ и $A$, зависит от величины ${}^T\beta_1$. Уравнение (15-3)

справедливо лишь для растворов, в которых $A < 1{,}6\,\mathscr{D}T/10^5 \mathring{a}^2$, где $\mathring{a}$ выражено в ангстремах. Так, для водного раствора с $\mathring{a} = 5$ Å самая высокая концентрация, которую можно использовать при 25°, равна $A \sim 0{,}016$ $M$.

Если ${}^T\beta_1$ велико ($>100$), то в уравнении (15-3) можно пренебречь членами, содержащими $\varphi$, **E** и **J**. Тогда получаем следующее выражение:

$$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\left[1 - \frac{\mathbf{S}}{\Lambda_0}(A\alpha_0)^{\frac{1}{2}}\right]^{-1}. \qquad (15\text{-}4)$$

Предварительное значение $\Lambda_0$ можно получить, используя закон Кольрауша или экстраполяцией зависимости $\Lambda$ от $A^{1/2}$ на нулевую концентрацию. Килпатрик [43] рассмотрел трудности получения точного значения $\Lambda_0$ экстраполяцией. Кубическое уравнение (15-4) может быть решено относительно $\alpha_0$ последовательным приближением или, что более удобно, по методу Фуосса. Табличные значения величин

$$f(\mathfrak{z}) = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 \alpha_0} \quad \text{и} \quad \mathfrak{z} = \frac{\mathbf{S}(A)^{\frac{1}{2}}}{\Lambda_0^{\frac{3}{2}}} \qquad (15\text{-}5)$$

представлены в работе [28]. Предварительные значения $\mathfrak{z}$ и, следовательно, $f$ можно получить комбинацией приближенной величины $\Lambda_0$ с экспериментальными величинами $\Lambda$, $A$. Поскольку

$$\frac{f}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{A\Lambda\gamma_{\pm}^2}{f}\,\frac{{}^T\beta_1}{\Lambda_0^2}, \qquad (15\text{-}6)$$

значения $1/\Lambda_0$ и ${}^T\beta_1/\Lambda_0^2$ получаются графически по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и наклону линейной зависимости $f/\Lambda$ от $A\Lambda\gamma_{\pm}^2/f$. Если необходимо, эту величину $\Lambda_0$ можно подставить в уравнение (15-5) и уточнить последовательным приближением. Этот метод очень похож на менее строгий метод Шедловского [15, 31, 62], который часто используется для изучения слабых 1-1-электролитов, например моноосновных органических кислот.

Если ${}^T\beta_1 < 100$, то членами $\varphi$, **E** и **J** уравнения (15-3) нельзя пренебречь. Величину $\Lambda_\eta$ можно вычислить, если измерено $\varphi$. Как и в случае сильных комплексов, получая приближенное значение $\Lambda_0$ экстраполяцией и затем подставляя его в уравнение (15-4), находят предварительное значение $\alpha_0$. Затем вычисляется величина

$$\Lambda'_\eta = \Lambda_\eta + \mathbf{S}(A\alpha_0)^{\frac{1}{2}} - \mathbf{E}A\alpha_0 \lg A\alpha_0. \qquad (15\text{-}7)$$

Из уравнений (15-3) и (15-7) следует, что

$$\frac{\Lambda'_\eta - \Lambda_0}{A\alpha_0} = \mathbf{J} - {}^T\beta_1\gamma_\pm^2\Lambda_\eta. \tag{15-8}$$

Более точное значение $\Lambda_0$ находят методом подбора как соответствующее линейной зависимости $(\Lambda'_\eta - \Lambda_0)/A\alpha_0$ от $\gamma_\pm^2\Lambda_\eta$ (см. рис. 72, *а*). По наклону этой зависимости получают значение ${}^T\beta_1$ этой зависимости, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, — значение $\mathbf{J}$ (и, следовательно, $\mathring{a}$). Значения $\Lambda_0$, $\mathring{a}$, ${}^T\beta_1$ и $\gamma_\pm$ уточняются последовательным приближением; конечно, величина $\mathring{a}$, используемая для вычисления средних коэффициентов активности, должна быть равна величинам, полученным из кондуктометрических измерений (ср. гл. 2, разд. 2В). Этот метод очень чувствителен к ошибкам опыта и может быть использован, если опытные данные получаются большей точности, чем $\pm 0{,}1\%$.

Если ВА очень неустойчив (${}^T\beta_1 < 10$), то наклон зависимости, выраженной уравнением (15-8), слишком близок к нулю, чтобы дать надежное значение ${}^T\beta_1$. В системах этого типа $\alpha_0 \sim 1$, и из уравнений (15-3) и (15-7) получаем

$$\Lambda'_\eta = \Lambda_0 + \left(\mathbf{J} - {}^T\beta_1\gamma_\pm^2\Lambda_\eta\right)A. \tag{15-9}$$

Так как $\mathbf{J} \gg {}^T\beta_1\gamma_\pm^2\Lambda_\eta$, то зависимость $\Lambda'_\eta$ от $A$ приближается к прямой линии. Если известно $\mathring{a}$ (например, из измерений в смеси растворителей, имеющей более низкую диэлектрическую константу), то значения $\mathbf{J}$ и, следовательно, ${}^T\beta_1$ можно рассчитать по наклону (см. рис. 72, *б*). Этот метод также чрезвычайно чувствителен к ошибкам эксперимента.

Обработка Фуосса была показана для того, чтобы дать соответствующее представление о поведении 1-1-электролитов. В ряде систем ее использовали для получения надежных значений ${}^T\beta_1$. Ее следует также применять для симметричных электролитов с более высоким зарядом, но так как в растворах этих солей обычно происходит комплесообразование, то справедливость этого подхода нельзя проверить экспериментально. Однако эту обработку использовали с целью расчета значений ${}^T\beta_1$ для системы сульфата магния [57], и, возможно, она более удовлетворительна, чем ранние попытки интерпретации электропроводности растворов электролитов 2 : 2, 3 : 3, 4 : 4 [9, 17, 18].

Метод электропроводности не пригоден для изучения комплексообразования в растворах несимметричных электролитов. Уравнение электропроводности гипотетического, полностью диссоциированного несимметричного электролита включает более высокие концентрационные члены, чем уравнение (15-3),

наряду со значениями индивидуальных ионных подвижностей. Более того, так как первый комплекс $BA^{(z_B - z_A)+}$ заряжен, то

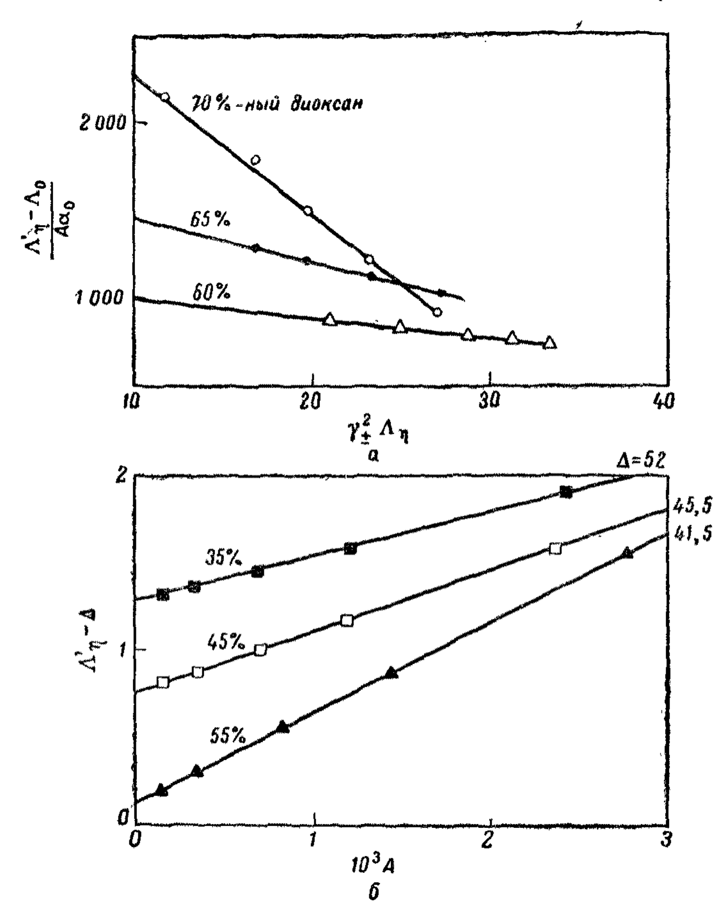



Рис. 72. Электропроводность тетрабутиламмонийбромида в водно-диоксановых растворах [30].

*а* — зависимость $(\Lambda'_\eta - \Lambda_0)/A\alpha_0$ от $\gamma^2_\pm \Lambda_\eta$ [уравнение (15-8)]; *б* — зависимость $\Lambda'_\eta$ от $A$ [уравнение (15-9)].

раствор ведет себя как смесь двух электролитов $(B_{z_A} A_{z_B})_x$ и $[(BA)_{z_A} A_{z_B - z_A}]_{x'}$ $(x, x' \lesseqgtr 1)$, если $z_B > z_A$, или $(B_{z_A} A_{z_B})_x$ и $[B_{z_A - z_B} (BA)_{z_B}]_{x'}$, если $z_B < z_A$. Не было предложено ни одного

удовлетворительного уравнения, выражающего связь электропроводности смешанных электролитов с концентрацией. Дальнейшим затруднением является сложность получения даже приближенного значения $\Lambda_0$ экстраполяцией, если только ${}^T\beta_1$ не слишком мало. Поэтому значение $\Lambda_0$, а также значения подвижности комплексов должны быть заданы. Таким образом, хотя метод электропроводности часто использовался для получения значений ${}^T\beta_1$ [12], а также иногда ${}^T\beta_2$ [41] для несимметричных электролитов, полученные результаты следует обрабатывать с предосторожностью. Тот факт, что для смешанных электролитов не существует уравнения электропроводности, затрудняет применение надежной поправки на присутствие форм, которые получаются в результате конкурирующего комплексообразования (например, гидроксокомплексов ионов металлов [16]).

Возможно, наиболее ценным применением метода измерений электропроводности является измерение концентрации водородных ионов в растворах с $pH \leqslant 1{,}7$. Так как ионы водорода имеют чрезвычайно высокую ионную подвижность, то их концентрация может быть определена кондуктометрически в присутствии фонового электролита. Этот метод использовался для определения стехиометрических констант гидролиза ионов металлов [10].

## Б. Электропроводность в электростатическом поле высокой напряженности

Электропроводность раствора электролита при высоком напряжении увеличивается с возрастанием напряженности поля. Это явление происходит, когда скорость миграции иона становится сравнимой со скоростью образования ионной атмосферы. Это обусловливается, во-первых, увеличением числа ионов в растворе, вызывающим уменьшение константы устойчивости любого присутствующего комплекса, и, во-вторых, увеличением ионных подвижностей. Онзагер [55] показал, что при данной температуре и диэлектрической постоянной константа устойчивости $\beta_{1(\mathbf{X})}$ незаряженного комплекса ВА в электрическом поле напряженности $\mathbf{X}$ может быть связана с константой устойчивости в поле нулевой напряженности, с $\mathbf{X}$, с валентностями и эквивалентной электропроводностью групп А и В. Таким образом,

$$\beta_{1(\mathbf{X})} = f(\beta_1, \mathbf{X}, z_A, z_B, u_A, u_B). \tag{15-10}$$

Влияние напряженности поля на ионную подвижность было рассмотрено Онзагером и Уильсоном [37]. Увеличение эквивалентной электропроводности полностью диссоциированного симметричного электролита является чрезвычайно сложной

функцией от $\mathbf{X}$, $z_A$, $z_B$ и от концентраций свободных A и B. Таким образом, для неполностью диссоциированного симметричного электролита BA

$$\Delta\Lambda = \Lambda_{(X)} - \Lambda_{(0)} = f(X, z_A, z_B, B, A, \beta_{1(X)}), \qquad (15\text{-}11)$$

где $\Lambda_{(X)}$ и $\Lambda_{(0)}$ — эквивалентная электропроводность в полях с напряженностью поля $\mathbf{X}$ и с нулевой напряженностью соответственно. Исключение $\beta_{1(X)}$ из соотношений (15-10) и (15-11) приводит к выражению $\Delta\Lambda$ в зависимости от $\mathbf{X}$ и $\beta_1$ при условии, что $u_A$ и $u_B$ заранее определены и общие концентрации групп B и A известны [3]. Поэтому из экспериментальных данных $\Delta\Lambda$, $\mathbf{X}$ можно получить искомое значение $\beta_1$ методом подбора. Этим способом получено значение $^T\beta_1$ для феррицианида лантана [6]; поскольку измерения электропроводности проводились при высокой напряженности поля относительно раствора хлорида калия, то была введена небольшая поправка на эффект повышенной подвижности ионов калия и хлора [32]. Однако метод имеет ограниченную применимость, поскольку теоретические функции $\Delta\Lambda(\mathbf{X})_{\beta_1}$ для электролитов 1 : 1 и 2 : 2 не очень чувствительны к выбранному значению $\beta_1$ и поскольку теория Онзагера и Уильсона не распространяется на несимметричные электролиты.

Этот метод был более успешно применен для определения «истинных» констант равновесия реакций [2, 7, 8, 77]

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (15\text{-}12)$$

и

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH. \qquad (15\text{-}13)$$

Равновесие реакций гидратации

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

и

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

не зависит от увеличения напряженности поля, и в течение короткого промежутка времени ($\sim 4 \cdot 10^{-6}$ *сек*) происходит небольшое смещение равновесия. Поэтому эффект поля высокой напряженности зависит только от реакций (15-12) и (15-13). Были проведены измерения относительно полностью диссоциированного 1-1-электролита аналогичного импеданса; таким образом, эффекты повышенной ионной подвижности были исключены и эффект поля высокой напряженности был обусловлен только увеличенной диссоциацией. Из этого следует, что

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_0} \approx \frac{b_X - b}{b}.$$

где $b_X$ — концентрация свободной группы **B** в поле с напряженностью **X**. С помощью соотношения (15-11) Берг и Патерсон [7] показали, что значения $\beta_1/B$ для реакций (15-12) и (15-13) можно получить графически по наклону линейной зависимости $\Delta\Lambda/\Lambda_0$ от **X**. Однако этот метод слишком неточен, так что возможная ошибка составляет 10% от $\beta_1$ в области $0{,}05 \leqslant \beta_1/B \leqslant 50$ [7]; при $\beta_1/B \sim 2$ получаются наиболее точные результаты. Как и большинство измерений электропроводности в полях низкой напряженности метод с полем высокой напряженности нельзя использовать в присутствии фонового электролита.

## 2. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Электрофорез — это движение заряженных частиц в растворе под влиянием электрического поля. Если B или A представляют собой ионы, то константы устойчивости системы можно иногда получить изучением миграции одной или более форм. Методы изучения электрофореза рассматривались Робинсоном и Стоксом [59] и Мукерджи [53]. Наиболее часто используется метод движущейся границы. Теория и практика этого метода хорошо описаны Лонгсвортом [49]. Эксперименты обычно проводят в U-образной трубке Тизелиуса, содержащей растворенное вещество в подходящем буферном растворе или ионной среде, покрытых слоем чистого раствора среды. Структуру и движение границы, образованной между двумя растворами, наблюдают с помощью оптической системы Шлирена, которая отмечает градиенты показателя преломления, соответствующие градиентам концентрации. Полученная диаграмма Шлирена зависит от числа присутствующих форм, от их подвижностей и от скорости установления равновесия между ними.

### А. Инертные системы

Если равновесие в системе B, A, ... , $BA_N$ достигается медленно по сравнению с длительностью эксперимента, то в каждом колене U-образной трубки образуются $(N+2)$ границы, если процесс электрофореза протекает идеально. Тогда диаграмма Шлирена покажет $(N+2)$ четких пика. Если подвижности форм существенно отличаются друг от друга, то, в принципе, их равновесные концентрации могут быть получены по площади пика. Однако если током, переносимым формами A и $BA_n$, нельзя пренебречь по сравнению с током, переносимым фоновым электролитом, то на границе могут возникать аномалии. Например, восходящая и нисходящая границы

одной и той же формы могут двигаться с разными скоростями, и необходимо вводить поправки на равновесные концентрации, получаемые по площадям пиков [67]. Ошибки также возникают, если во время электрофореза происходит частичное смещение равновесия, т. е. если система недостаточно инертна. В таких случаях восходящая и нисходящая диаграммы не являются зеркальными отражениями друг друга. Основная линия диаграммы Шлирена может быть поднята и иметь разрывы [4, 67, 68, 70]. Более того, форма пиков зависит тогда от продолжительности эксперимента. Поэтому количественная интерпретация данных по электрофорезу для инертных систем требует осторожности. Однако метод был успешно применен Сингером и его сотрудниками для получения концентрации свободных антигенов в растворах, содержащих растворимые комплексы антиген — антитело [4, 67, 68, 70].

## Б. Лабильные системы

Если время, необходимое для приведения в равновесие B и A, пренебрежимо мало по сравнению с продолжительностью эксперимента, то раствор, содержащий B, A и различные комплексы $BA_n$, ведет себя так, как если бы он содержал только две формы B и A, двигающихся при падении потенциала 1 $в \cdot см^{-1}$ с кажущимися подвижностями [1, 72]

$$\overline{\mathfrak{u}}_B = \frac{\sum_0^N \mathfrak{u}_n [BA_n]}{\sum_0^N [BA_n]} = \frac{\sum_0^N \mathfrak{u}_n \beta_n a^n}{\sum_0^N \beta_n a^n} \qquad (15\text{-}14)$$

и

$$\overline{\mathfrak{u}}_A = \frac{\mathfrak{u}_A a + \sum_0^N \mathfrak{u}_n n [BA_n]}{a + \sum_0^N n [BA_n]} = \frac{\mathfrak{u}_A a + b \sum_0^N \mathfrak{u}_n n \beta_n a^n}{a + b \sum_0^N n \beta_n a^n}. \qquad (15\text{-}15)$$

Подвижности $\mathfrak{u}_A$ и $\mathfrak{u}_n$ форм A и $BA_n$ имеют те же знаки, что и электрические заряды. Соответствующие *стехиометрические числа переноса* определяются из соотношений

$$\mathfrak{T}_B = \frac{\overline{\mathfrak{u}}_B BF}{10^3 \kappa} \quad \text{и} \quad \mathfrak{T}_A = \frac{\overline{\mathfrak{u}}_A AF}{10^3 \kappa},$$

где $\kappa$ — удельная электропроводность раствора, $F$ — число Фарадея. Если коэффициенты активности и ионные подвижности не меняются в течение эксперимента, то $\overline{\mathfrak{u}}_B$ является функцией,

зависящей только от $a$ при условии, что система моноядерна. Поэтому параметры $\beta_n$ и $u_n$ можно получить из измерений $u_B$, $a$ или $\mathfrak{T}_B$, $\kappa$, $B$, $a$ методами, аналогичными описанным в разд. 1 гл. 13 для обработки спектрофотометрических данных $\mathscr{E}$, $a$. Подвижность незаряженного комплекса можно принять равной нулю, и подвижность свободной центральной группы получается из измерений в отсутствие лиганда. Трудность получения точных значений остающихся $(2N-1)$ параметров увеличивается из-за возможных изменений ионных подвижностей вследствие небольших изменений в составе среды (ср. стр. 371).

Метод движущейся границы использовался для изучения лабильных комплексов самых различных типов от простых неорганических ионов до форм, образованных взаимодействием биологических макромолекул. Например, были получены константы устойчивости иодида кадмия [1], кональбумина — лизозима [23] и систем овальбумин — нуклеиновая кислота [49]. Метод движущейся границы также применялся для определения констант ионизации аминокислот [75]. Электрохроматографические данные можно обрабатывать аналогичным образом [63a]. Значения $\beta_1^H$ для ряда неорганических кислот были рассчитаны по известным значениям электропроводности и чисел переноса [42, 63].

## 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

### А. Разбавленные растворы неэлектролитов

Для очень разбавленных растворов, содержащих незаряженные растворенные вещества, разность между диэлектрическими константами $\mathscr{D}$ раствора и чистого растворителя определяется уравнением

$$\Delta\mathscr{D} = x_A a + \sum_{0}^{N} x_n [BA_n], \qquad (15\text{-}16)$$

где $x_A$ и $x_n$ — эмпирические константы. Поэтому константы устойчивости получаются из данных $\Delta\mathscr{D}$, $a$ или $\Delta\mathscr{D}$, $B$, $A$ при условии, что комплексообразование приводит к изменению диэлектрической поляризации. (Экспериментальные подробности приведены в работе [71].) Поэтому метод пригоден для систем, в которых одна или несколько форм B, A и $BA_n$ являются диполями. Например, Мариотт [51] измерил значения $\Delta\mathscr{D}$ для растворов пикрата трибензиламмония ($B \leqslant 10^{-4}M$) в бензоле.

Для этой системы $N=1$, $A=B$ и уравнение (15-16) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta\mathscr{D}}{B}-\left[\frac{(x_A-x_0-\Delta\mathscr{D}/B)\,\Delta x}{B\beta_1}\right]^{1/2}-x_1=0, \qquad (15\text{-}17)$$

где $\Delta x=x_A+x_0-x_1$. Так как значения $x_A$ и $x_0$ определяются с помощью раздельных растворов трибензиламина и пикриновой кислоты, то значения $(\Delta x/\beta_1)^{1/2}$ и $x_1$ можно получить по наклону

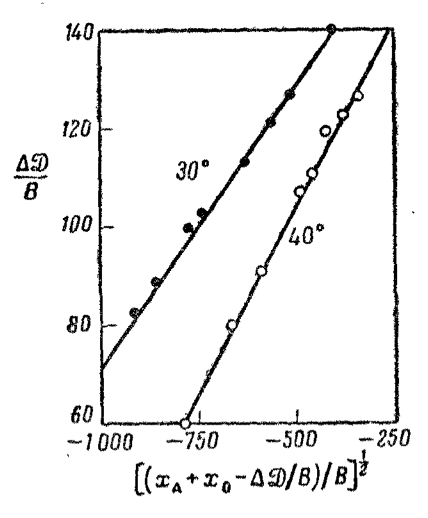



Рис. 73. Зависимость $\Delta\mathscr{D}/B$ от $[(x_A+x_0-\Delta\mathscr{D}/B)/B]^{1/2}$ [уравнение (15-17)] для трибензиламмонийпикрата в бензоле [51].

и отрезку на оси ординат, отсекаемому графиком линейной зависимости $\Delta\mathscr{D}/B$ от $[(x_A+x_0-\Delta\mathscr{D}/B)/B]^{1/2}$ (см. рис. 73). Уравнение (15-17) аналогично уравнению (13-12) для образования устойчивого комплекса ВА. Подобные выражения использовались для расчета констант димеризации органических молекул из измерений диэлектрической константы (см. гл. 16, разд. 2, Г).

### Б. Концентрированные растворы неэлектролитов

Во всех растворах, кроме разбавленных, факторы интенсивности $x_A$, $x_n$ в уравнении (15-16) зависят от взаимодействия между постоянными диполями растворенного вещества и являются функциями концентрации. Поэтому интерпретация диэлектрических измерений еще больше затруднена. Было предложено несколько методов для получения констант устойчивости из диэлектрических констант бинарных смесей, но эти методы допускают большие изменения в составе раствора и непригодны для точной работы [22, 36]. Фью и Смит [27, 71] ре-

комендуют расчет кажущейся молекулярной поляризации $\mathbf{P}'_A$ растворенного A в инертном неполярном растворителе, содержащем B. Эта величина рассчитывается из выражения

$$\mathbf{P}'_A = M_A\left(\mathfrak{p}_S + \frac{\mathfrak{p} - \mathfrak{p}_S}{w_A}\right), \qquad (15\text{-}18)$$

где $\mathfrak{p} = (\mathscr{D} - 1)/\rho(\mathscr{D} + 2)$; $w_A$ — весовая доля A в растворе с плотностью $\rho$. Удельная поляризация $\mathfrak{p}_S$ смеси B — растворитель может быть измерена независимо. Поэтому можно получить функции $\mathbf{P}'_A(A)_B$. Эффект взаимодействия между постоянными диполями можно исключить экстраполяцией зависимости $\mathbf{P}'_A$ от мольной доли A или от $(\mathscr{D} - 1)/(\mathscr{D} + 2)$ на бесконечное разбавление. Значение $\mathbf{P}'_{A\infty}$ можно также рассчитать из расширенного соотношения Дебая [19, 27, 71]

$$\mathbf{P}'_{A\infty} = M_A\left[\frac{\mathscr{D}_S - 1}{\mathscr{D}_S + 2}\left(\frac{1}{\rho_S} + \zeta\right) + \frac{3\xi}{\rho_S(\mathscr{D}_S + 2)^2}\right], \qquad (15\text{-}19)$$

где $\mathscr{D}_S$ и $\rho_S$ относятся к смеси чистого растворителя. Параметры $\zeta$ и $\xi$ определяются следующими выражениями:

$$\zeta = \lim_{w_A \to 0} \frac{d\rho^{-1}}{dw_A}$$

и

$$\xi = \lim_{w_A \to 0} \frac{d\mathscr{D}}{dw_A}.$$

Значения $\mathbf{P}_{A\infty}$ определяются для ряда смесей растворителей, содержащих различные концентрации группы B, включая $B = 0$.

Для слабого комплекса типа 1 : 1

$$\frac{1}{\Delta\mathbf{P}_{A\infty}} = \frac{1}{\Delta\mathbf{P}} + \frac{1}{\Delta\mathbf{P}\beta_1 B}, \qquad (15\text{-}20)$$

где $\Delta\mathbf{P}_{A\infty}$ — разность между $\mathbf{P}'_{A\infty}$ в присутствии и в отсутствие B; $\Delta\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_0 - \mathbf{P}_A$; факторы интенсивности $\mathbf{P}_A$ и $\mathbf{P}_n$ — истинные молекулярные поляризации форм A и $BA_n$. Поэтому значение $1/\Delta\mathbf{P}\beta_1$ получается по наклону, а значение $1/\Delta\mathbf{P}$ — по отрезку на оси ординат линейной зависимости $1/\Delta\mathbf{P}_{A\infty}$ от $1/B$ [ср. уравнение (13-12)]. Этим методом были получены приближенные значения $\beta_1$ для систем анилин — диоксан [27], и подобный метод был затем использован для расчета констант устойчивости комплексов 1 : 1 в системах иода с ароматическими углеводородами в циклогексане [47].

### В. Ионные растворы

Интерпретация диэлектрических измерений еще более затруднена для водных и частично водных ионных растворов. Электрическое поле вокруг иона вызывает диэлектрическое насыщение в молекулах воды, которые приближаются к эффективному заряду ближе ~4 Å. Поэтому измеренная диэлектрическая константа уменьшается с увеличением концентрации электролита. Для разбавленных растворов, содержащих ионную форму $S_i$, диэлектрическая константа может быть представлена следующим образом:

$$\mathscr{D} = \mathscr{D}^0 + \sum_i \delta_i [S_i], \qquad (15\text{-}21)$$

где $\delta_i$ — константа формы $S_i$. Для некоторых простых неорганических ионов величина $\delta_i$ отрицательна (~ —10 *л/моль*) [38], но, по-видимому, она положительна для диполярных форм, таких, как ионные пары [52]. Мэзон и Шутт [52] предположили, что значение $\delta$ для ассоциированного сульфата магния в смесях вода — диоксан и вода — мочевина не зависит от природы растворителя. Они рассчитали значения ($\delta_A + \delta_B$) и отношение $\beta_1$ в смешанном растворителе к $\beta_1$ в воде. Однако были получены лишь приближенные результаты, так как интерпретация авторов основана на обработке Сака микродиэлектрической константы, которая в настоящее время заменена другой [58]. Подобный метод использовал Фалькенгаген [26] с целью расчета величины $\alpha_0$ для бромида лития в ацетоне.

## 4. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Измеряемая удельная магнитная восприимчивость [61] раствора, содержащего различные формы $S_i$ с удельной молярной восприимчивостью $\chi_{S_i}$, определяется выражением

$$\chi = \sum_i \chi_{S_i} [S_i]. \qquad (15\text{-}22)$$

Таким образом, для разбавленного раствора, содержащего B, A и постоянную концентрацию растворителя,

$$\Delta\chi = \chi - \chi^0 = \chi_A a + \sum_0^N \chi_n [BA_n],$$

где $\chi^0$ — удельная восприимчивость чистого растворителя. Поскольку значения $\chi_A$ и $\chi_n$ не зависят от небольших изменений в составе среды, то, в принципе, константы устойчивости можно

получить из функции $\Delta\chi(a)$ или $\Delta\chi(B, A)$ при условии, что комплексообразование сопровождается заметными изменениями магнитной восприимчивости (ср. гл. 3, разд. 2, Б и гл. 13, разд. 1). Этот метод использовался для изучения равновесий, включающих парамагнитные формы, в которых комплексообразование приводит к изменению числа неспаренных электронов и, следовательно, к изменению $\chi_n$. Корьелл, Ститт и Полинг измерили уменьшение удельной парамагнитной восприимчивости

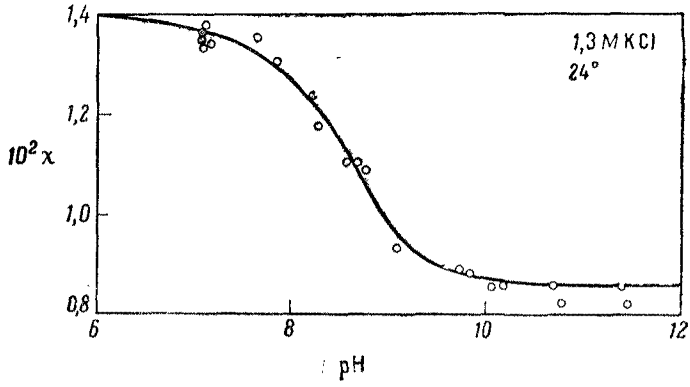



Рис. 74. Зависимость кажущейся удельной парамагнитной восприимчивости $\chi$ от pH в водных растворах ферригемоглобина [14].

ферригемоглобина с увеличением концентрации гидроксил- и цианид-ионов [14] (см. рис. 74). Так как для этих систем $N = 1$, то можно получить приближенные значения $\chi_0$ и $\chi_1$ из предельных соотношений

$$\lim_{a \to 0} \frac{\Delta\chi}{B} = \chi_0 \quad \text{и} \quad \lim_{a \to \infty} \frac{\Delta\chi}{B} = \chi_1.$$

Затем получают улучшенные значения $\beta_1$, $\chi_0$ и $\chi_1$ методом подбора. Гидроксильный ион использовался в качестве вспомогательного лиганда (ср. гл. 4, разд. 4) при определении константы устойчивости первого фторидного комплекса ферригемоглобина, который имеет парамагнитную восприимчивость, равную восприимчивости свободного ферригемоглобина [14]. Подобным образом были изучены другие комплексы ферригемоглобина [13a]. Из магнитных измерений было также получено приближенное значение $\varkappa_2$ (см. гл. 1, разд. 1) для гидролиза иона урана (IV) в предположении образования только моноядерных форм [48]. Но это значение $\varkappa_2$ неверно, так как оно было получено экстраполяцией к областям высоких pH, в которых, как было показано [40], образуются полиядерные

гидроксокомплексы иона урана (IV). Применение метода измерений магнитной восприимчивости для изучения полиядерных комплексов обсуждается в разд. 2, А гл. 16 и в разд. 8 гл. 17.

## 5. КАЛОРИМЕТРИЯ

Теплота реакции между B и A (с поправкой на теплоту разбавления) определяется уравнением

$$\Delta H = \sum_{1}^{N} \Delta H_n [BA_n], \qquad (15\text{-}23)$$

где $\Delta H_n$ — изменение энтальпии реакции

$$B + nA \rightleftarrows BA_n.$$

Таким образом, отношение

$$\frac{\Delta H}{B} = \frac{\sum_{1}^{N} \Delta H_n \beta_n a^n}{\sum_{0}^{N} \beta_n a^n} \qquad (15\text{-}24)$$

является функцией только $a$, и значения $\beta_n$ и $\Delta H_n$, в принципе, могли бы быть получены из данных $\Delta H$, $B$, $a$ или $\Delta H$, $B$, $A$ ме-

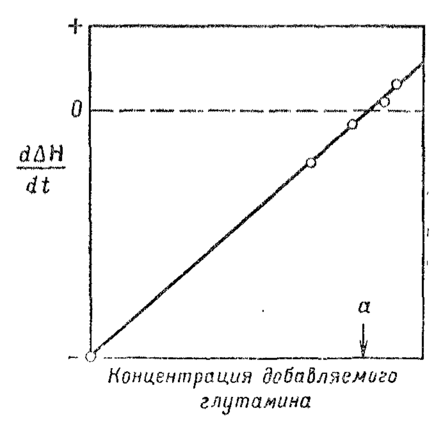



Рис. 75. Расчет концентрации свободного глутамина для реакции (15-25): зависимость $d\,\Delta H/dt$ от концентрации добавляемого глутамина при $t = 12$ *мин* [5].

тодами, описанными в разд. 1 гл. 13. Хотя, по-видимому, этим способом не было определено ни одной ступенчатой константы устойчивости, из калориметрических измерений было рассчита-

но значение $\beta_4$ для системы медь (II) — аммиак по методу Жоба (см. гл. 3, разд. 2, Б) [64, 65].

Калориметрию также можно использовать для измерения равновесной концентрации одной формы в инертной системе. Гидролиз, катализируемый ферментом,

$$\text{Глутамин} + H_2O \xrightarrow{\text{Глутамаза}} NH_4^+ + \text{Глутамат}^- \qquad (15\text{-}25)$$

изучен [5] при добавлении различных концентраций глутамина совместно с постоянным количеством глутамазы к растворам, содержащим постоянную концентрацию глутамата аммония. Поглощение или выделение тепла измерялось в зависимости от времени. Было найдено, что полная теплота реакции и значение производной $d\Delta\mathbf{H}/dt$ в данный момент времени являются линейными функциями концентрации добавляемого глутамина. Искомую равновесную концентрацию глутамина можно найти интерполяцией как общую концентрацию, для которой $\Delta\mathbf{H}$ и $d\Delta\mathbf{H}/dt$ равны нулю (см. рис. 75).

## 6. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Так как комплексообразование обычно зависит от давления, то равновесие между А и В будет нарушаться при прохождении ультразвуковых волн через раствор. Этот эффект вызывает затухание звуковой волны при избытке поглощения, обусловленное рассеянием волны и переводом молекул в более высокие энергетические состояния. Если избыточное звуковое поглощение обусловлено только нарушением диссоциации

$$\mathrm{BA} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} + \mathrm{A},$$

то частота максимального избыточного поглощения, или *частота релаксации* $\nu_R$ определяется выражением

$$\nu_R = k_1\left[1 - \frac{B-b}{b}\left(\frac{A-B+2b}{A-B+b} - fb\right)\right], \qquad (15\text{-}26)$$

где $f$ — функция ионной силы и произведения $\mathscr{D}T$ [11, 50]. Значение $k_1$ можно получить экстраполяцией графической зависимости $\nu_R$ от $B$ на нулевую концентрацию. Тогда, используя экспериментальные значения $\nu_R$, $B$ и $A$, можно решить уравнение (15-26) относительно $b$ [11]. Этим способом из данных $B$, $A$, $b$ были рассчитаны значения $\beta_1$ для систем сульдфтов магния (II) и марганца (II) [46].

## 7. УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Иногда взаимодействие между формами высокого молекулярного веса можно изучить определением скорости седиментации при высокой скорости вращения. Шахман рассмотрел теорию и практику этого метода [60]. Интерпретация скорости седиментации аналогична интерпретации электрофоретических подвижностей (см. гл. 15, разд. 2).

Если система настолько инертна, что не происходит никакого смещения равновесия во время ультрацентрифугирования, то для каждой осаждающейся формы образуются раздельные границы, и, в принципе, можно получить равновесные концентрации из соответствующих граничащих областей. Сингер и сотрудники использовали этот метод для получения концентрации свободного антигена в растворах растворимых комплексов антиген — антитело [66, 69, 70]. Однако необходима большая осторожность при объяснении измерений в системах, в которых происходит частичное смещение равновесия во время седиментации и последующее расширение границ [70].

Велик и сотрудники [39, 76] использовали аналитический метод для изучения взаимодействия между ферментами В и коферментами А. Две пробирки для центрифугирования, содержащие одинаковые концентрации А в присутствии и в отсутствие В, центрифугировались до тех пор, пока большая часть фермента не осела на дно пробирки. Было сделано предположение, что при седиментации равновесие не смещалось, и поэтому можно было рассчитать концентрацию свободного кофермента по разности общих концентраций А в верхнем слое жидкости в каждой пробирке.

Константы устойчивости, по-видимому, не были получены из измерений равновесной седиментации.

## 8. ДИАЛИЗ И ФИЛЬТРОВАНИЕ

Взаимодействие между коллоидными частицами и небольшими лигандами можно изучить с помощью равновесного диализа или ультрафильтрования. Для диализа раствор, содержащий протеин и лиганд, помещался в полупроницаемый мембранный мешочек, который соприкасается с внешним раствором почти той же концентрации свободного лиганда. Лигандные формы диффундируют через мембрану до тех пор, пока не установится равновесие. Таким образом, равновесная концентрация незаряженного лиганда во внутреннем растворе равна общей концентрации лиганда во внешнем растворе. Концентрация сво-

водного ионного лиганда определяется из равновесия Доннана. Например, равновесная концентрация аниона $A^-$ в растворе, содержащем инертный катион $X^+$, определяется выражением

$$a_i = \frac{a_o [X^+]_o}{[X^+]_i}, \tag{15-27}$$

где индексы $i$ и $o$ относятся к внутреннему и внешнему раствору соответственно. Если диализ проводят в присутствии массы электролита, содержащего $X^+$-ионы, то $[X^+]_i \simeq [X^+]_o$ и $a_i \simeq a_o$. Равновесный диализ использовался для определения констант устойчивости комплексов, образованных между кональбумином и лизозимом [23], между протеинами и небольшими органическими ионами [44, 45] и между полифосфатами и ионами щелочных металлов [74].

Взаимодействие протеин-ионов было также изучено с помощью ультрафильтрования через полупроницаемую мембрану при пониженном давлении. Если объем неотфильтрованного раствора велик по сравнению с объемом фильтрата, то справедливо уравнение (15-27), в котором подстрочные знаки $i$ и $o$ представляют в этом случае неотфильтрованный раствор и фильтрат. Этот метод использовался для определения констант устойчивости комплексов протеин — углеводы [13] и для получения информации о взаимодействии протеинов с ионами кальция [34] и с анионами метилового красного [35].

## 9. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Комплексообразование между двумя или несколькими высокомолекулярными формами можно изучить, наблюдая изменения в рассеянии света. Аппаратура этого метода описана в работах [20, 73]. Комбинацией наблюдаемой мутности раствора с показателем преломления находят средневесовой молекулярный вес растворенного вещества

$$\overline{M}_w \simeq \frac{M_A^2 a + \sum_0^N M_n^2 [BA_n]}{M_A a + \sum_0^N M_n [BA_n]}. \tag{15-28}$$

В этом случае $M_n = M_B + nM_A$, где $M_A$ и $M_B$ — молекулярные веса групп $A$ и $B$ соответственно. Голдберг [33] показал, что концентрацию свободного лиганда можно рассчитать из данных $M_w$, $B$, $A$ при условии, что известны значения $M_A$, $M_B$ и $N$. Этим

способом были получены приближенные значения $a$ и, следовательно, величины полных констант устойчивости для некоторых систем антигенов с антителами [56], антигенов с гаптенами [24, 25] и антител с гаптенами [21].

Яснофф и Булль [78] использовали другой подход при изучении системы пепсина с альбумином яиц, в которой BA является единственным образующимся комплексом. Если используются эквимолярные концентрации групп A и B, то

$$\lim_{A \to 0} \frac{d\overline{M}_{\mathrm{w}}^{-1}}{dA} = -\frac{\beta_1 M_1 (M_1 - \overline{M}_{\mathrm{w},\,0})^2}{2\overline{M}_{\mathrm{w},\,0}^2 M_{\mathrm{A}} M_{\mathrm{B}}}, \qquad (15\text{-}29)$$

где

$$\lim_{A \to 0} \overline{M}_{\mathrm{w}} = \overline{M}_{\mathrm{w},\,0}.$$

Поэтому значение $\beta_1$ можно получить по отрезку на оси ординат и предельному наклону, соответствующим графику зависимости $1/\overline{M}_{\mathrm{w}}$ от $A$ или $B$.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Alberty R. A., King E. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 517 (1951).
2. Arnold E., Freitag H., Patterson A., in Hamer W. J., Ed., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
3. Bailey F. E., Patterson A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4428 (1952).
4. Baker M. C., Campbell D. H., Epstein S. I., Singer S. J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 312 (1956).
5. Benzinger T., Kitzinger C., Hems R., Burton K., Biochem. J., **71**, 400 (1959).
6. Berg D., Patterson A., J. Am Chem. Soc., **75**, 1484 (1953).
7. Berg D., Patterson A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5197 (1953).
8. Berg D., Patterson A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5731 (1953).
9. Bevan J. R., Monk C. B., J. Chem. Soc., **1956**, 1392.
10. Biedermann C. B., Biedermann G., Inetrn. Conf. Coordination Chem., Chem. Soc., London, 1959, p. 190.
11. Bies D. A., J. Chem. Phys., **23**, 428 (1955).
12. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I: Organic Ligands; Part II: Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1957—1958.
13. Boyer P. D., Ballou G. A., Luck J. M., J. Biol. Chem., **167**, 407 (1947).

13a. Coryell C. D., Stitt F. J., Am. Chem. Soc., **62**, 2942 (1940).

14. Coryell C. D., Stitt F., Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **59**, 633 (1937).
15. Daggett H. M., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4977 (1951).
16. Davies C. W., Trans. Faraday Soc., **28**, 607 (1932).
17. Davies C. W., James J. C., Proc. Roy. Soc., **A195**, 116 (1948).
18. Davies C. W., Owen B. D. R., Trans. Faraday Soc., 52, 998 (1956).

19. Debye P., Physik. Z., **12**, 97 (1912).
20. Doty P., Edsall J. T., Advances in Protein Chem., **6**, 35 (1951).
21. Doty P., Epstein S. I., Nature, **174**, 89 (1954).
22. Earp D. P., Glasstone S., J. Chem. Soc., **1935**, 1709.
23. Ehrenpreis S., Warner R. C., Arch. Biochem. Biophys., **61**, 38 (1956).
24. Epstein S. I., Doty P., Boyd W. C., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3306 (1956).
25. Epstein S. I., Singer S. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1274 (1958).
26. Falkenhagen H., Electrolytes, R. P. Bell, translater, Oxford University Press, New York, 1934.
27. Few A. V., Smith J. W., J. Chem. Soc., **1949**, 753, 2781.
28. Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 488 (1935).
29. Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2659 (1959).
30. Fuoss R. M., Accascina F., Electrolytic Conductance, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
31. Fuoss R. M., Shedlovsky T., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1496 (1949).
32. Gledhill J. A., Patterson A., J. Phys. Chem., **56**, 999 (1952).
33. Goldberg R. J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5715 (1952).
34. Greenberg D. M., Gunther L., J. Biol. Chem., **85**, 491 (1930).
35. Grollman A., J. Biol. Chem., **64**, 141 (1925).
36. Hammick D. L., Norris A., Sutton L. E., J. Chem. Soc., **1938**, 1755.
37. Харнед Г., Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
38. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., J. Chem. Phys., **16**, 1 (1948).
39. Hayes J. E., Velick S. F., J. Biol. Chem., **207**, 225 (1954).
40. Hietanen S., Acta Chem. Scand., **10**, 1531 (1956).
41. James J. C., Trans. Faraday Soc., **45**, 855 (1949).
42. Kerker M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3664 (1957).
43. Kilpatrick M. L., J. Chem. Phys., **8**, 306 (1940).
44. Klotz I. M., Walker F. M., Pivan R. B., J. Am. Chem. Soc., **68**, 1486 (1946); Klotz I. M., Triwush H., Walker F. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2935 (1948).
45. Klotz I. M., Urquhart J. M., J. Phys. Coll. Chem., **53**, 100 (1949).
46. Kor S. K., Z. phys. Chem. (Leipzig), **210**, 288 (1959).
47. Kortüm G., Walz H., Z. Elektrochem., **57**, 73 (1953).
48. Lawrence R. W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 776 (1934).
49. Longsworth L. G., in M. Bier, Ed. Electrophoresis, Academic Press, Inc., New York, 1959, pp. 91, 137.
50. Manes M., J. Chem. Phys., **21**, 1791 (1953).
51. Maryott A. A., J. Research NBS, **41**, 7 (1948).
52. Mason W. A., Shutt W. J., Proc. Roy. Soc. London, **A175**, 234 (1940).
53. Mukerjee P., J. Phys. Chem., **62**, 1397 (1958).
54. Nash G. R., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., **54**, 1650 (1958).
55. Onsager L., J. Chem. Phys., **2**, 599 (1934).
56. Pepe F. A., Singer S. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3878 (1959).
57. Prue J. E., Otter R. J., Discussions Faraday Soc., № 24, 123 (1957).
58. Ritson D. M., Hasted J. B., J. Chem. Phys., **16**, 11 (1948).
59. Робинсон Р., Стокс Р., Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
60. Schachman H. K., Ultracentrifugation in Biochemistry, Academic Press, Inc., New York, 1959.
61. Selwood P. W., Magnetochemistry, 2d ed., Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
62. Shedlovsky T., J. Franklin Inst., **225**, 739 (1938).

63. Sherrill M. S., Noyes A. A., J. Am. Chem. Soc., **48**, 1861 (1926).
63a. Шведов В. П., Степанов А. В., Радиохимия, **1**, 112, 162 (1959).
64. Siddhanta S. K., J. Indian Chem. Soc., **25**, 579, 584 (1948).
65. Siddhanta S. K., Guha M. P., J. Indian. Chem. Soc., **32**, 355 (1955).
66. Singer S. J., Campbell D. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5577 (1953).
67. Singer S. J., Campbell D. H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3499, 3504 (1955).
68. Singer S. J., Campbell D. H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4851 (1955).
69. Singer S. J., Eggman L., Campbell D. H., J. Am. Chem. Soc., **77**, 4855 (1955).
70. Singer S. J., Pepe F. A., Ilten D., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3887 (1959).
71. Smith J. W., Electric Dipole Moments, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1955.
72. Spiro M., J. Chem. Educ., **33**, 464 (1956).
73. Stacey K. A., Light-scattering in Physical Chemistry, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1956.
74. Strauss U. P., Ross P. D., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5299 (1959).
75. Svensson H., Benjaminsson A., Brattsten I., Acta Chem. Scand., **3**, 307 (1949).
76. Velick S. F., Hayes J. E., Harting J., J. Biol. Chem., **203**, 527 (1953).
77. Wissbrun K. F., French D. M., Patterson A., J. Phys. Chem., **58**, 693 (1954).
78. Yasnoff D. S., Bull H. B., J. Biol. Chem., **200**, 619 (1953).

ГЛАВА 16

# ПОЛИЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ: I. САМОАССОЦИАЦИЯ

При взаимодействии форм B и A, помимо образования простых моноядерных комплексов $BA_n$, могут образовываться полиядерные комплексы $B_qA_p$ согласно реакции

$$qB + pA \rightleftarrows B_qA_p, \tag{16-1}$$

где $q>1$, $p \geqslant 0$ и полная стехиометрическая константа устойчивости формы $B_qA_p$ определяется выражением

$$\beta_{qp} = \frac{[B_qA_p]}{b^q a^p}.$$

Были изучены три основных типа полиядерного комплексообразования. В настоящей главе рассмотрим простейший случай, когда в равновесии участвует только одна группа, далее называемая центральной. Для таких систем $p=0$ и уравнение (16-1) описывает самоассоциацию

$$qB \rightleftarrows B_q. \tag{16-2}$$

Некоторые из методов, описанных ниже, были разработаны Бьеррумом [6] и Кройцером [36] для исследования равновесий в газовой фазе. При исследовании ассоциации в растворах форма B обычно является незаряженной органической молекулой, которая способна к образованию межмолекулярной водородной связи, но настоящая обработка результатов в равной мере применима, например, к образованию ионных мицелл или к димеризации свободных радикалов. При других условиях центральная группа может сама по себе диссоциировать. Например, в органических растворителях карбоновые кислоты можно рассматривать как недиссоциированную группу B, но в водном растворе они заметно диссоциируют как протонный комплекс $H_jA$. Более сложные полиядерные формы $B_qA_p$ $(p>0)$, которые содержат как центральную группу, так и лиганд, рассматриваются в гл. 17. Смешанные комплексы $B_qA_p\mathfrak{A}_\mathfrak{p}$, которые являются полиядерными по отношению к B и содержат два типа лигандов, обсуждаются в гл. 18.

## 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

### А. Данные *b*, *B*

Для систем с $p=0$ общая концентрация группы В равна

$$B=\sum_{0}^{Q} q\,[\mathrm{B}_q]=\sum_{0}^{Q} q\beta_{q0}b^q. \qquad (16\text{-}3)$$

Таким образом, $B$ выражается полиномом относительно концентрации $b$ свободного мономера. Если $b$ можно определить экспериментально, то коэффициенты $q\beta_{q0}$ степенного ряда (16-3) рассчитываются методами, аналогичными описанным в гл. 5 для определения констант устойчивости из данных $\alpha_c$, $a$ [53а]. Например, поскольку

$$F_2=\frac{B-b}{b^2}=2\beta_{20}+3\beta_{30}b+\sum_{4}^{Q} q\beta_{q0}b^{q-2}, \qquad (16\text{-}4)$$

то значение $2\beta_{20}$ можно найти из пересечения с осью ординат, а величину $3\beta_{30}$ — из предельного наклона зависимости $F_2$ от $b$. В общем, значения $t\beta_{t0}$ и $(t+1)\beta_{t+1,0}$ можно находить соответственно из пересечения с осью ординат и из предельного наклона зависимости

$$F_t=Bb^{-t}-\sum_{1}^{t-1} q\beta_{q0}b^{q-t}=t\beta_{t0}+(t+1)\beta_{t+1,\,0}b+\sum_{t+2}^{Q} q\beta_{q0}b^{q-t} \qquad (16\text{-}5)$$

от $b$.

Константы устойчивости для систем, в которых $Q\leqslant 4$, можно легко найти сравнением графиков зависимостей экспериментальных данных с соответствующими нормализованными кривыми. Например, если $Q=4$, то уравнение (16-4) имеет следующую форму:

$$\mathbf{F}_2=1+R\mathbf{b}+\mathbf{b}^2, \qquad (16\text{-}6)$$

где

$$\mathbf{F}_2=\frac{F_2}{2\beta_{20}},\qquad \mathbf{b}=b\left(\frac{2\beta_{40}}{\beta_{20}}\right)^{1/2},\qquad R=\frac{3\beta_{30}}{(8\beta_{20}\beta_{40})^{1/2}}.$$

Искомые параметры получают совмещением экспериментальных данных в форме зависимости $\lg F_2(\lg b)$ с семейством кривых $\lg \mathbf{F}_2(\lg \mathbf{b})_R$, рассчитанных с помощью уравнения (16-6) и ряда значений $R$.

Процедура в точности аналогична описанной в разд. 3 гл. 5 для моноядерных систем, в которых $N=3$. Эта методика более предпочтительна, чем способ последовательных экстраполяций, так как он дает более надежные пределы ошибок в значениях

$\beta_{q0}$. Даже если образуется более трех полимерных форм, в принципе можно получить предварительные значения констант устойчивости методом подбора и совмещения кривых и затем улучшить их методом последовательных приближений. Практически, однако, точность измерений обычно недостаточна, чтобы из этих данных получить более двух независимых параметров. Часто оказывается, что данные можно объяснить существованием только одного комплекса или серии полимеров с взаимосвязанными константами устойчивости.

Если образуется один комплекс $B_Q$, то уравнение (16-3) переходит в уравнение

$$B = b + Q\beta_{Q0}b^Q, \tag{16-7}$$

откуда

$$\lg(B - b) = \lg Q\beta_{Q0} + Q\lg b. \tag{16-8}$$

Следовательно, состав и константу устойчивости можно получить из наклона и пересечения с осью ординат линейной зависимости $\lg(B - b)$ от $\lg b$. С другой стороны, экспериментальные данные $\lg Bb^{-1}$, $\lg b$ можно сравнить с набором нормализованных кривых $\lg Bb^{-1}(\lg \mathbf{b})_Q$, рассчитанных из соотношения

$$\frac{B}{b} = 1 + \mathbf{b}^{Q-1}. \tag{16-9}$$

Комбинация уравнений (16-7) и (16-9) дает

$$\lg \mathbf{b} = \lg b + \frac{1}{Q-1}\lg Q\beta_{Q0}. \tag{16-10}$$

Если форма экспериментальной функции совпадает с формой нормализованной кривой, то значение $Q$ известно, а значение $\beta_{Q0}$ находится по уравнению (16-10).

Если данные нельзя объяснить образованием одного или нескольких простых комплексов, то возможно, что в растворе присутствует более широкая серия полимеров. Простейшим предположением является то, что константы равновесия $K_q = \beta_{q0}/\beta_{q-1,0}$ для ступенчатых реакций

$$B_{q-1} + B \rightleftarrows B_q \tag{16-11}$$

приблизительно равны независимо от значений $q$. Так как

$$K_q = \frac{1 - (b/B)^{1/2}}{b} \tag{16-12}$$

для систем, в которых $K_q b < 1$ [9, 35], то значение $K_q$ можно получить из наклона линейной зависимости $(b/B)^{1/2}$ от $b$. С другой стороны, экспериментальные данные $\frac{1}{2}\lg bB^{-1}$, $\lg b$ можно

сравнить с нормализованной кривой $^1/_2 \lg bB^{-1}(\lg \mathbf{b})$, рассчитанной из уравнения

$$1/2 \lg \frac{b}{B} = \lg (1 - \mathbf{b}), \qquad (16\text{-}13)$$

где $\mathbf{b} = K_q b$.

Для некоторых систем экспериментальные кривые заметно отклоняются от теоретических функций при низких концентрациях. В этом случае добиваются совпадения экспериментальных данных с теоретическими, используя постоянную ступенчатую константу устойчивости $K_q$ для значений $q \geqslant 3$ и независимое значение $\beta_{20}$. Действительно, рассмотрение с точки зрения энтропийных факторов подтверждает, что значение $\beta_{20}$ несколько ниже значения $K_q$ для реакций полимеризации, где $q > 3$ [55]. Из уравнения (16-3) получаем

$$\frac{(B - b) K_q}{b\beta_{20}} = \sum_2^Q q\,(K_q b)^{q-1} = \qquad (16\text{-}14)$$

$$= \frac{K_q b\,(2 - K_q b)}{(1 - K_q b)^2} \qquad (16\text{-}15)$$

при условии, что $K_q b < 1$ и $Q$ велико. Таким образом, если $\beta_{20}$ определено [например, с помощью уравнения (16-4)], то квадратное уравнение (16-15) можно, в принципе, решить относительно $K_q$ [9]. Однако оба параметра $\beta_{20}$ и $K_q$ удобнее найти методом подбора и совмещения кривых. Подставляя нормализованные переменные [53а]

$$\mathbf{b} = K_q b \quad \text{и} \quad \mathbf{W} = \frac{K_q W}{\beta_{20}},$$

где $W = (B - b)/b$, в уравнение (16-14), получаем

$$\mathbf{W} = \frac{\mathbf{b}\,(2 - \mathbf{b})}{(1 - \mathbf{b})^2}. \qquad (16\text{-}16)$$

Поэтому значения $K_q/\beta_{20}$ и $K_q$ можно получить совмещением экспериментальных данных в форме $\lg(B - b)/b(\lg b)$ с теоретической кривой $\lg \mathbf{W}(\lg \mathbf{b})$, рассчитанной по уравнению (16-16) (см. рис. 76, кривая $a$). Для систем, в которых $\beta_{20} = K_q$, значения $\lg(B - b)/b$ и $\lg \mathbf{W}$ одинаковы, и экспериментальная зависимость смещается от нормализованной кривой только вдоль абсциссы.

Уравнения (16-14) и (16-16) легко можно изменить так, чтобы они описывали или системы, в которых ступенчатые константы устойчивости $K_q (q > 3)$ являются функциями как $K_3$, так и $q$, или системы с тремя независимыми параметрами [53а].

Кобурн и Грунвальд [8] использовали несколько иную методику для интерпретации функции $b(B)$ при самоассоциации этанола. В качестве двух независимых параметров были выбраны

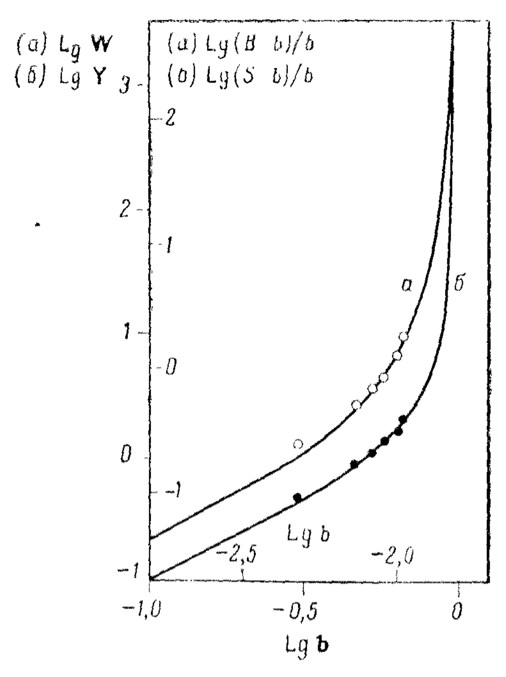



Рис. 76. Определение $\beta_{20}$ и $K_q$ для 2-*н*-бутилбензимидазола в бензоле при ~5,5° [68].

*а* — экспериментальные данные $\lg(B-b)/b$, $\lg b$ (внутренние оси), совмещенные с нормализованной кривой $\lg \mathbf{W}$ ($\lg \mathbf{b}$) (внешние оси); *б* — экспериментальные данные $\lg(S-b)/b$, $\lg b$ (внутренние оси), совмещенные с нормализованной кривой $\lg \mathbf{Y}$ ($\lg \mathbf{b}$) (внешние оси).

полные константы устойчивости $\beta_{20}$ и $\beta_{40}$ и сделано предположение, что $K_3=3\beta_{20}/2$ и $K_q=\beta_{40}^{q/4}$ для значений $q \geqslant 4$. Значения $\beta_{20}$ и $\beta_{40}$ были получены методом последовательного приближения.

В случае необходимости данные $b$, $B$ можно использовать для расчета суммы $S$ концентраций всех форм, присутствующих в растворе [14, 36]. Так как

$$S=\sum_{1}^{Q}[\mathrm{B}_q]=\sum_{1}^{Q}\beta_{q0}b^q, \qquad (16\text{-}17)$$

то из уравнения (16-3) следует, что

$$S - S_1 = \int\limits_{b_1}^{b} B d \ln b, \qquad (16\text{-}18)$$

где $S_1$ и $b_1$ являются значениями $S$ и $b$ в наиболее разбавленном из исследуемых растворов. Затем можно проверить интерпретацию данных $B$, $b$, анализируя функцию $S(B)$ или $S(b)$ описанным ниже способом. Часто бывает удобно обрабатывать функции $B(b)$ и $S(b)$ одновременно [53а].

## Б. Данные $S$, $B$

В общем случае константы устойчивости $\beta_{q0}$ нельзя рассчитать непосредственно из функции $S(B)$ последовательными экстраполяциями или подбором и совмещением кривых. Однако значение $\beta_{Q0}$ для систем, содержащих один комплекс, $\beta_Q$ можно рассчитать из выражения Дункена [24, 71]

$$\beta_{Q0} = \frac{(Q-1)^{Q-1}(B-S)}{(QS-B)^Q}, \qquad (16\text{-}19)$$

которое получают из уравнений (16-7) и (16-17). Значение $Q$ получают из соотношения

$$\lim_{B \to \infty} \frac{B}{S} = Q \qquad (16\text{-}20)$$

или находят методом подбора.

Данные $S$, $B$ пригодны также для систем, в которых образование серии полимеров можно описать только одним или двумя независимыми параметрами. Если можно предположить, что $K_q$ не зависит от $q$ при любых значениях последнего, то

$$K_q = \frac{B-S}{S^2} \qquad (16\text{-}21)$$

и искомый параметр можно найти из наклона линейной зависимости $B/S$ от $S$ [24, 71]. С другой стороны, так как

$$\lg \frac{B}{S} = \lg(1 + \mathbf{S}), \qquad (16\text{-}22)$$

где $\mathbf{S} = K_q S$, то значение $K_q$ можно найти сравнением экспериментальных данных в форме зависимости $\lg B/S$ от $\lg S$ с нормализованной функцией $\lg B/S(\lg \mathbf{S})$, рассчитанной из уравнения (16-22). Для систем, в которых предполагается, что $\beta_{20} \neq K_3 = K_4 = K_5 = \ldots = K_q$, значение $\beta_{20}$ можно получить экстраполяцией данных $B$, $S$ к нулевой концентрации. При этих условиях

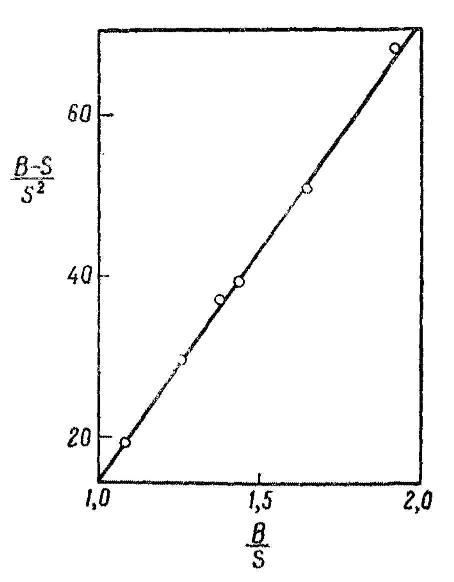



Рис. 77. Зависимость $(B-S)/S^2$ от $B/S$ для 2-*н*-бутилбензимидазола в бензоле при $\sim 5{,}5°$ [68].

$B \to S \to b$ и константа устойчивости первого комплекса определяется выражением

$$\beta_{20} = \lim_{B \to 0} \frac{B-S}{B^2} = \lim_{B \to 0} \frac{d\,(B/S)}{dS}.$$

Из этого значения и измеренных величин $S$, $B$ находят $K_q$ [16] по уравнению

$$K_q = \frac{1}{S} \pm \frac{(2S-B)\,\beta_{20}^{1/2}}{S\,(B-S^{1/2})}. \qquad (16\text{-}23)$$

Несколько иную обработку серии комплексов использовал Лассеттр [38, 39], который нашел, что отношение $B/S$ часто является функцией как $B$, так и $S$ и может быть представлено уравнением

$$\frac{B}{S} = 1 + C_B B + C_S S, \qquad (16\text{-}24)$$

где $C_B$ и $C_S$ — постоянные, причем $C_B > 0$ и $C_B + C_S > 0$. Значения $C_S$ и $C_B$ можно получить из пересечения с осью ординат и из наклона линейной зависимости $(B-S)/S^2$ от $B/S$ (см. рис. 77), которую получают преобразованием уравнения (16-24)

$$\frac{B-S}{S^2} = C_S + C_B \frac{B}{S}. \qquad (16\text{-}25)$$

Затем из соотношения

$$\beta_{q0}=\frac{\prod_{m=0}^{m=q-2}[C_Bq+(q-m)C_S]}{q!} \qquad (16\text{-}26)$$

можно рассчитать значение $\beta_{q0}$. Для некоторых систем $B/S$ является функцией только $B$; это значит, что $C_S=0$. Тогда

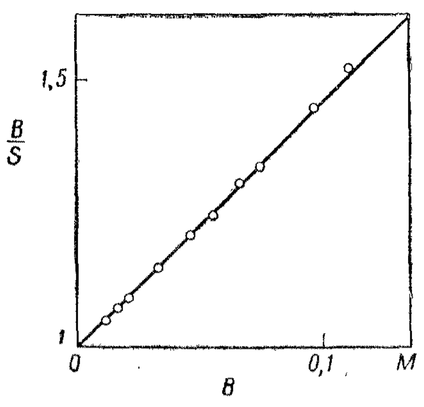



Рис. 78. Зависимость $B/S$ от $B$ для бензилового спирта в нитробензоле при 5,7° [38].

уравнение (16-26) переходит в

$$\beta_{q0}=\frac{(C_Bq)^{q-1}}{q!} \qquad (16\text{-}27)$$

и величину $C_B$ удобно находить, используя линейное соотношение

$$\frac{B}{S}=1+C_BB \qquad (16\text{-}28)$$

(см. рис. 78). Аналогично, если $C_B=0$, то

$$\frac{B}{S}=1+C_SS$$

и $K_q$ определяется уравнением (16-21). Уравнение (16-26) принимает следующий вид [40]:

$$\beta_{q0}=C_S^{q-1}.$$

Концентрацию $b$ свободного мономера можно рассчитать из экспериментальных величин $B$ и $S$, используя соотношение Бьеррума [6, 68]

$$\ln \frac{b}{b_1} = \int_{S_1}^{S} \frac{1}{B} dS. \qquad (16\text{-}29)$$

Для получения предварительных значений $b$ и $\beta_{q0}$ можно применить приближение $b_1 \sim S_1$, а затем уточнить их методом последовательных приближений [53а]. Кроме того, константы устойчивости можно получить из функций $b(B)$ или $b(S)$ методами, описанными в разд. 1, А и 1, В гл. 16 соответственно. С другой стороны, величину $b_1$ можно рассмотреть как дополнительный неизвестный параметр [53а]. Значения $\beta_{q0}$ и $b_1$ получают из данных $B$, $S$, $b/b_1$ методами подбора и совмещения кривых, подобных тем, которые описаны в разд. 1, А и 1, В гл. 16.

## В. Данные $S$, $b$

Так как $S$ является полиномом от $b$ [уравнение (16-17)], то коэффициенты $\beta_{q0}$ можно получить методами, совершенно аналогичными изложенным в разд. 1, А гл. 16 для нахождения значений $q\beta_{q0}$ из функции $B(b)$. В общем, величины $\beta_{t0}$ и $\beta_{t+1,0}$ можно найти из пересечения с осью и из наклона зависимости

$$F_t = Sb^{-t} - \sum_{1}^{t-1} \beta_{q0} b^{q-t} = \beta_{t0} + \beta_{t+1,0} b + \sum_{t+2}^{Q} \beta_{q0} b^{q-t} \qquad (16\text{-}30)$$

от $b$ [6, 68]. Для систем, в которых $Q=4$, уравнение (16-30) записывается в следующей форме:

$$\mathbf{F}_2 = 1 + R\mathbf{b} + \mathbf{b}^2, \qquad (16\text{-}6)$$

где

$$\mathbf{F}_2 = \frac{F_2}{\beta_{20}} = \frac{S-b}{\beta_{20} b^2}, \quad \mathbf{b} = b\left(\frac{\beta_{40}}{\beta_{20}}\right)^{1/2}, \quad R = \frac{\beta_{30}}{(\beta_{20}\beta_{40})^{1/2}}.$$

Следовательно, искомые константы устойчивости можно получить совмещением экспериментальных данных, изображенных графически в форме $\lg F_2(\lg b)$, с семейством нормализованных кривых $\lg \mathbf{F}_2(\lg \mathbf{b})_R$, рассчитанных с помощью уравнения (16-6) для ряда значений $R$. Если $Q>4$, то приближенные значения констант устойчивости получают методом подбора и совмещения кривых в двух и более концентрационных областях и затем улучшают их методом последовательных приближений.

Если образуется один комплекс $B_Q$, то

$$[B_Q] = S - b,$$

откуда

$$\beta_{Q0} = \frac{S - b}{b^Q}. \qquad (16\text{-}31)$$

Следовательно, величины $Q$ и $\beta_{Q0}$ можно найти соответственно из наклона и из пересечения с осью ординат линейной зависимости $\lg(S - b)$ от $\lg b$. Значение $Q$ проверяют с помощью соотношения [14, 36]

$$\frac{B}{S} = Q + (1 - Q)\frac{b}{S}. \qquad (16\text{-}32)$$

Если $B_Q$ является единственным присутствующим комплексом, то график зависимости $B/S$ от $b/S$ является прямой линией с

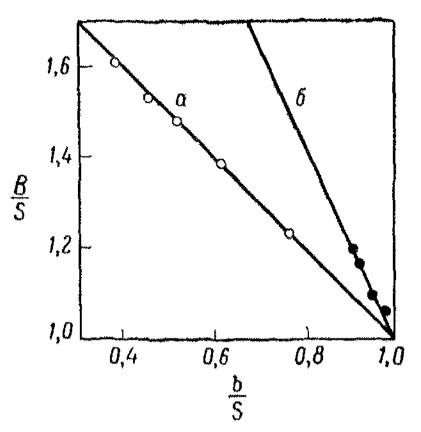



Рис. 79. Зависимость $B/S$ от $b/S$ [14].

*а* — для уксусной кислоты в бензоле при 6°; *б* — для ацетамида в хлороформе при 25°.

наклоном $(1 - Q)$ и отрезком $Q$, отсекаемым на оси ординат (см. рис. 79).

Анализ данных $b$, $S$ для серии комплексов с постоянным значением $K_q$ для $q \geqslant 3$ совершенно аналогичен описанному в разд. 1, А гл. 16 для данных $b$, $B$. Из уравнения (16-17) получаем

$$\frac{S - b}{b} \cdot \frac{K_q}{\beta_{20}} = \sum_{2}^{Q} (K_q b)^{q-1} = \frac{K_q b}{1 - K_q b}. \qquad (16\text{-}33)$$

Искомые параметры $\beta_{20}$ и $K_q$ лучше всего находить методом подбора и совмещения кривых. Нормализованные переменные

$Y=(S-b)/b$ в уравнении (16-33) определяются выражением

$$\mathbf{Y}=\frac{\mathbf{b}}{1-\mathbf{b}}, \qquad (16\text{-}34)$$

где $\mathbf{Y}=K_qY/\beta_{20}$ и $\mathbf{b}=K_qb$. Экспериментальные данные в форме графика зависимости $\lg(S-b)/b$ от $\lg b$ совмещаются с теоретической кривой $\lg \mathbf{Y}(\lg \mathbf{b})$, рассчитанной по уравнению (16-34) (см. рис. 76, кривая *б*). Если систему можно описать одним параметром $\beta_{20}=K_q$, то $\mathbf{Y}=(S-b)/b$ и график экспериментальной зависимости смещается только горизонтально относительно нормализованной кривой.

Когда $K_q(q>3)$ является функцией как $K_3$, так и $q$ или когда систему можно описать тремя независимыми параметрами, можно провести аналогичную обработку [53a].

## Г. Средние молекулярные веса

*Среднечисловой молекулярный вес.* Среднечисловой молекулярный вес $\overline{M}_n$ серии полимеров $B_q$ определяется выражением

$$\overline{M}_n=\frac{\sum_1^Q M_q[B_q]}{\sum_1^Q [B_q]}=\frac{M_1\sum_1^Q q[B_q]}{\sum_1^Q [B_q]}=\frac{M_1B}{S}, \qquad (16\text{-}35)$$

где $M_q$ — молекулярный вес каждого из полимеров. Следовательно, функцию $S(B)$ можно рассчитать из измерений изменения $\overline{M}_n$ в зависимости от $B$ и затем найти константы устойчивости, как описано в разд. 1, Б гл. 16.

*Средневесовой молекулярный вес.* Средневесовой молекулярный вес $\overline{M}_w$ определяется выражением

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_1^Q M_q^2[B_q]}{\sum_1^Q M_q[B_q]}=\frac{M_1\sum_1^Q q^2[B_q]}{\sum_1^Q q[B_q]}, \qquad (16\text{-}36)$$

откуда

$$\frac{\overline{M}_w}{M_1}=\frac{\sum_1^Q q^2\beta_{q0}b^q}{\sum_1^Q qB_{q0}b^q}. \qquad (16\text{-}37)$$

Затем, из уравнений (16-3) и (16-37) получаем

$$\frac{\bar{M}_w}{M_1} = \frac{b\,dB}{B\,db} = \frac{\alpha_0\,dB}{d\alpha_0 B} = \left(1 + \frac{B\,d\alpha_0}{\alpha_0\,dB}\right)^{-1} \qquad (16\text{-}38)$$

Таким образом,

$$\ln\frac{b}{B} = \int_0^B \left(\frac{M_1}{\bar{M}_w} - 1\right) d\ln B\,. \qquad (16\text{-}39)$$

и значения $b/B$ можно найти из экспериментальных данных $\bar{M}_w$, $B$ графическим интегрированием [52, 60]. Искомые значения $\beta_{q0}$ рассчитываются из функции $b(B)$, как описано в разд 1, А гл. 16. С другой стороны, из уравнения (16-37) следует

$$\frac{\bar{M}_w}{M_1\alpha_0} = \sum_1^Q q^2\beta_{q0}b^{q-1} \qquad (16\text{-}40)$$

и величина $4\beta_{20}$ является предельным наклоном графика зависимости $\bar{M}_w/M_1\alpha_0$ от $b$. Константы устойчивости высших полимеров находят последовательной экстраполяцией совершенно аналогично, используя уравнение (16-40) [60]. Для систем, в которых $Q \leqslant 4$, параметры $q^2\beta_{q0}$ лучше всего находить методом подбора и совмещения кривых.

## Д. Свойства, зависящие о факторов интенсивности

Самоассоциацию иногда можно изучать, измеряя свойство $X$, связанное с концентрацией каждой формы выражением

$$X = l\sum_1^Q x_{q0}\,[\mathrm{B}_q] = l\sum_1^Q x_{q0}\beta_{q0}b^q\,, \qquad (16\text{-}41)$$

где $x_{q0}$ — фактор интенсивности (например, коэффициент экстинкции) формы $\mathrm{B}_q$, $l$ — постоянная, зависящая от геометрии аппаратуры. Обычно решение уравнения (16-41) крайне трудно, так как это уравнение содержит $(2Q-1)$ неизвестных параметров и так как вобщем случае нельзя рассчитать значение $b$ из измерений $X$ и $B$. Рассмотрим три простейших случая:

1. $x_{q0} = 0$ для $q > 1$. Если факторы интенсивности равны нулю для всех форм, за исключением мономера, тогда из уравнения (16-41) следует

$$X = lx_{10}b. \qquad (16\text{-}42)$$

Следовательно, измерения $X$ дают концентрацию свободного мономера при условии, что произведение $lx_{10}$ определено или

с помощью раствора, в котором $b$ известно, или посредством соотношения

$$\lim_{B \to 0} \frac{dX}{dB} = l x_{10}. \qquad (16\text{-}43)$$

2. $Q=2$. Когда присутствуют только две формы $B$ и $B_2$, уравнение (16-41) имеет вид

$$X = l x_{10} b + l x_{20} \beta_{20} b^2. \qquad (16\text{-}44)$$

Значения $b$ и $x_{10}$ можно рассчитать из соотношений

$$b = \frac{(1 + 8\beta_{20} B)^{1/2} - 1}{4\beta_{20}} \qquad (16\text{-}45)$$

и

$$x_{10} = \lim_{B \to 0} \frac{X}{lB}. \qquad (16\text{-}46$$

Три неизвестных параметра $x_{10}$, $x_{20}$ и $\beta_{20}$ можно получить решением уравнений (16-44), (16-45) и (16-46), например, методом последовательного приближения.

3. Системы, в которых $x_{q0}$ постоянно для всех значений $q$. Если факторы интенсивности всех форм $B_q$ одинаковы, то уравнение (16-41) переходит в

$$X = l x_{q0} \sum_{1}^{Q} \beta_{q0} b^q = l x_{q0} S. \qquad (16\text{-}46\text{a})$$

Таким образом, $S$ находят, если $x_0$ определено, например, из измерений в очень разбавленном растворе [1a].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### А. Определение концентрации свободного мономера

Для определения концентрации свободного мономера в растворах органических молекул с водородной связью наиболее часто используются метод инфракрасной спектроскопии (гл. 13, разд. 2) и экстракционный метод (гл. 10). Значения $b$ в растворах ряда спиртов [8, 32, 37, 45, 51], фенолов [35, 45] и карбоновых кислот [3, 17, 28] в органических растворителях были рассчитаны из интенсивности полосы поглощения колебаний O—H неассоциированной гидроксильной группы; поглощение гидроксильной группы, связанной водородной связью, в этой области частот мало. Аналогичное исследование выполнено для колебаний связи N—H [1a].

Распределение жидкость-жидкость впервые применено для количественного излучения ассоциации в 1897 г. Хендриксоном, который определил константы димеризации бензойной и салициловой кислот в бензоле и хлороформе [29]. С тех пор метод использовался для изучения равновесий в растворах ряда других карбоновых кислот [7, 12, 15, 27, 33, 46, 49, 58, 59, 62], ацетамида [13] и ди-*н*-бутилфосфата [25] в растворителях, которые не смешиваются с водой. Концентрация $b_o$ свободного номера в органической фазе равна

$$b_o = \mathscr{P} b_w, \qquad (16\text{-}47)$$

где $\mathscr{P}$ — константа распределения. Концентрацию $b_w$ мономера в водной фазе можно рассчитать из общей концентрации группы В в водной фазе при условии, что концентрация водородных ионов измерена и что известна константа кислотной диссоциации группы. В в водной фазе. Кроме того, полимеры в водной фазе должны отсутствовать. Тогда из уравнений (16-3) и (16-47) получаем

$$B_o = \sum_{1}^{Q} p \mathscr{P}^q \beta_{q0} b_w^q, \qquad (16\text{-}48)$$

откуда

$$\lim_{B_o \to 0} \frac{dB_o}{db_w} = \mathscr{P}. \qquad (16\text{-}49)$$

Когда значение $\mathscr{P}$ определено, концентрацию свободного мономера в органической фазе можно рассчитать из значений $b_w$. С другой стороны, произведения $q\mathscr{P}^q\beta_{q0}$ можно получить последовательной экстраполяцией [33] или сравнением графиков зависимостей экспериментальных данных в форме $\lg B_o(\lg b_w)$ с соответствующими нормализованными кривыми.

Ряд других физических методов применялся для измерения концентрации свободного мономера в реакциях типа (16-2). Значение $b$ для равновесия реакции

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

в хлороформе определялось визуальной колориметрией еще в 1891 г. [10]. Поглощение света в видимой области (гл. 13, разд. 1) использовалось для измерения концентрации свободных радикалов при исследовании диссоциации гексаарилэтанов и тетраарилгидразинов в органических растворителях [67], но результаты получились надежными только в случаях когда поглощение недиссоциированных молекул пренебрежимо мало при рабочей длине волны. Так как свободные радикалы содержат неспаренные электроны, то значение $b$ для равновесия типа

$$2R\bullet \rightleftarrows R-R$$

можно определить измерением парамагнитной восприимчивости [67] (гл. 15, разд. 4) или, лучше, интенсивности сигнала поглощения электронного парамагнитного резонанса (гл. 13, разд. 4).

Концентрацию свободного мономера в растворах арилсульфонамидов рассчитывали из диэлектрической постоянной раствора (гл. 15, разд. 3), предполагая, что димеры неполярны [41]. Однако это предположение может не выполняться [7а] и измерения ориентационной поляризации лучше анализировать методом последовательных приближений, как описано в разд. 1, Д гл. 16. Если мономер имеет очень высокий молекулярный вес, то его константа седиментации значительно отличается от константы седиментации полимерных форм. Значение $b$ для инертной системы этого типа можно рассчитать по площади соответствующего пика, полученного при ультрацентрифугировании. Этим способом была определена константа диссоциации димерной формы арахина [69].

Свободная концентрация амфипатического катиона $B^+$ может быть рассчитана из данных растворимости $A$ труднорастворимой соли $B_zA$ в растворе, содержащем В [47]. Если В и А не образуют комплексы в растворе, то значение $b$ можно найти из выражения

$$b = \left(\frac{\mathcal{S}}{A}\right)^{1/z}$$

при условии, что произведение растворимости $\mathcal{S} = b^z a$ формы $B_zA$ можно получить экстраполяцией величины $B^zA$ к нулевой концентрации группы В. Концентрацию свободного амфипатического аниона можно определить аналогично.

## Б. Определение среднечислового молекулярного веса

Среднечисловой молекулярный вес $\overline{M}_n$ и, следовательно, $S$ можно найти, измеряя какое-либо коллигативное свойство раствора (см. гл. 12). Например, криоскопия использовалась для изучения равновесий в растворах ряда карбоновых кислот [4, 11, 63], фенолов [19] и соединений со связью N—H [68] в органических растворителях, для исследования димеризации уранилфторида $UO_2F_2$ [34], а также для изучения коллоидных электролитов [47] в водных растворах. Эбуллиоскопия использовалась для исследования полимеризации ацетамида [13], спиртов [24], фенолов [54], карбоновых кислот [1, 24, 70] и димеризации долгоживущих свободных радикалов [67]. Константы устойчивости полимерных амидов [16], спиртов [45], фенолов [40] и карбоновых кислот [56, 66] были рассчитаны из измерений понижения давления пара растворителя. Значение $\beta_{40}$ для раствора

четырхокиси осмия в четыреххлористом углероде было рассчитано из данных понижения давления пара [2], но, с другой стороны, те же данные можно было объяснить отклонением от поведения, свойственного идеальным растворам [30].

Значение $S$ иногда можно получить методом инфракрасной спектроскопии, определяя общую концентрацию концевой группы для систем, в которых все коэффициенты экстинкции одинаковы [см. уравнение (16-46а)].

### В. Определение средневесового молекулярного веса

При изучении равновесий в растворах понятие средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ использовалось редко. $\overline{M}_w$ можно определить из измерений турбидиметрии в сочетании с показателем преломления [20, 23, 26] или, если сделать соответствующие предположения, из измерений скорости седиментации [52, 57]. Эти методы пригодны, в частности, для определения высокого молекулярного веса. Рассеяние света было применено для инсулина в водном растворе при определении функции $\overline{M}_w(B)$ и, следовательно, констант равновесия $\beta_{20}$ и $\beta_{30}$ [21, 22, 61]. Полимеризация $\alpha$-химотрипсина изучалась ультрацентрифугированием [52].

### Г. Определение свойств, зависящих от факторов интенсивности

Свойства, зависящие от факторов интенсивности немономерных форм, мало применялись при изучении полимеризации, возможно, по причине трудности анализа экспериментальных данных. Однако константы димеризации ряда карбоновых кислот [42, 44, 50] и амидов [31] были рассчитаны из измерений молекулярной поляризации (гл. 15, разд. 3) с помощью уравнений (16-44) и (16-45); аналогично были интерпретированы измерения проводимости (гл. 15, разд. 1) растворов коллоидных электролитов [47, 48]. Эти уравнения использовались также для расчета $\beta_{20}$ нитрометана из измерений поглощения в ультрафиолетовой области (гл. 13, разд. 1) [43] и для расчета $\beta_{20}$ тиолов из измерений поглощения связи S—H в инфракрасной области (гл. 13, разд. 2) [59а]. Интенсивности рамановской линии, принадлежащей $B_2$ (гл. 13, разд. 3), были использованы для расчета $\beta_{20}$ уксусной кислоты [64]. Полимеризация соединений, содержащих гидроксильные группы, изучалась также методом протонного магнитного резонанса (измерением химического сдвига) (гл. 13, разд. 4, Б). Если между различными формами происходит быстрый химический обмен, то наблюдаемый хими-

ческий сдвиг определяется уравнением (16-41), в котором фактор интенсивности каждой формы равен

$$x_{q0} = q\sigma_{q0}, \qquad (16\text{-}50)$$

где $\sigma_{q0}$ — химический сдвиг формы $B_q$. Метод ядерного магнитного резонанса применялся для определения констант полимеризации спиртов [5, 56], фенолов [56] и карбоновых кислот [53]. Были сделаны попытки рассчитать значения $\beta_{20}$ для карбоновых кислот из измерений поглощения ультразвука (гл. 15, разд. 6) [18, 42а], но так как факторы, управляющие релаксационными явлениями, еще не вполне ясны, то к этим результатам следует подходить с осторожностью.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Allen G., Caldin E. F., Trans. Faraday Soc., **49**, 895 (1953).
1a. Anderson D. M. W., Duncan J. L., Rossotti F. J. C., J. Chem. Soc., **1691**, 140 и неопубликованные данные.
2. Anderson L. H., Yost D. M., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1822 (1938).
3. Barrow G. M., Yerger E. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5248 (1954).
4. Barton B. C., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4561 (1951).
5. Becker E. D., Liddel U., Shoolery J. N., J. Mol. Spectroscopy, **2**, 1 (1958).
6. Bjerrum J., Kem. Maanedsblad, **24**, 21 (1943).
7. Brown C. P., Mathieson A. R., J. Phys. Chem., **58**, 1057 (1954).
7a. Buckingham A. D., Raab R. E., Trans. Faraday Soc., **55**, 377 (1959).
8. Coburn W. C., Grunwald E., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1318 (1958).
9. Coggeshall N. D., Saier E. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5414 (1951).
10. Cundall J. T., Trans. Chem. Soc., **59**, 1076 (1891).
11. Davies M., Griffiths D. M. L., Z. phys. Chem. (Frankfurt), **2**, 353 (1954); **6**, 143 (1956).
12. Davies M., Griffiths D. M. L., J. Chem. Soc., **1955**, 132.
13. Davies M., Hallam H. E., Trans. Faraday Soc., **47**, 1170 (1951).
14. Davies M., Hallam H. E., J. Chem. Educ., **33**, 322 (1956).
15. Davies M., Jones P., Patnaik D., Moelwyn-Hughes E. A., J. Chem. Soc., **1951**, 1249.
16. Davies M., Thomas D. K., J. Phys. Chem., **60**, 763 (1956).
17. Davies M., Sutherland G. B. B. M., J. Chem. Phys., **6**, 767 (1938).
18. Davies R. O., Lamb J., Quart. Revs. London, **11**, 134 (1957).
19. Davison J. A., J. Am. Chem. Soc., **67**, 228 (1945).
20. Doty P., Edsall J. T., Advances in Protein Chem., **6**, 35 (1951).
21. Doty P., Gellert M., Rabinovitch B., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2065 (1952).
22. Doty P., Myers G. E., Discissions Faraday Soc., № 13, 51 (1953).
23. Doty P., Steiner R. F., J. Chem. Phys., **18**, 1211 (1950).
24. Dunken H., Z. phys. Chem. (Leipzig), **45B**, 201 (1940).

25. Dyrssen D., Acta Chem. Scand., **11**, 1771 (1957).
26. Edsall J. T., Edelhoch H., Lontie R., Morrison P. R., J. Am Chem. Soc., **72**, 4641 (1950).
27. Goodman D. S., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3887 (1958).
28. Harris J. T., Hobbs M. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1419 (1954).
29. Hendrixson W. S., Z. anorg. Chem., **13**, 73 (1897).
30. Hilderbrand J. H., Scott R. L., The Solubility of Non-electrolytes, 3d ed., Reinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
31. Hobbs M. E., Bates W. W., J. Am. Chem. Soc., **74**, 746 (1952).
32. Hoffmann E. G., Z. phys. Chem. (Leipzig), **53B**, 179 (1943).
33. Hök B., Svensk Kem. Tidskr., **65**, 182 (1953).
34. Johnson J. S., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4436 (1952).
35. Kempter H., Mecke R., Naturwiss., **27**, 583 (1939); Z. phys. Chem. (Leipzig), **46B**, 229 (1940).
36. Kreuzer J., Z. phys. Chem. (Leipzig), **53B**, 213 (1943).
37. Kreuzer J., Mecke R., Z. phys. Chem. (Leipzig), **49B**, 309 (1941).
38. Lassettre E. N., Chem. Revs., **20**, 259 (1937).
39. Lassettre E. N., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1383 (1937).
40. Lassettre E. N., Dickinson R. G., J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
41. LeFèvre R. J. W., Vine H., J. Chem. Soc., **1938**, 1790.
42. LeFèvre R. J. W., Vine H., J. Chem. Soc., **1938**, 1795
42a. Maier W., in Hadži D., Ed Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London, 1959; Z. Elecktrochem., **64**, 132 (1960).
43. de Maine P. A. D., de Maine M. M., Goble A. G., Trans. Faraday Soc., **53**, 427 (1957).
44. Maryott A. A., Hobbs M. E., Gross P. M., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1671 (1949); J. Chem. Phys., **9**, 415 (1951).
45. Mecke R., Discussions Faraday Soc., № 9, 161 (1950).
46. Moelwyn-Hughes E. A., J. Chem. Soc., **1940**, 850.
47. Mukerjee P., J. Phys. Chem., **62**, 1404 (1958).
48. Mukerjee P., Mysels K. J., Dulin C. I., J. Phys. Chem., **62**, 1390 (1958).
49. Philbrick F. A., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2581 (1934).
50. Pohl H. A., Hobbs M. E., Gross P. M., J. Chem. Phys., **9**, 408 (1951); Ann. N. Y. Acad. Sci., **40**, 389 (1940).
51. Prigogine I., Acad. roy. Belg. Mém., **20**, 3 (1943); J. chim. phys., **45**, 17 (1948).
52. Rao M. S. N., Kegeles G., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5724 (1958).
53. Reeves L. W., Schneider W. G., Trans. Faraday Soc., **54**, 314 (1958).
53a. Rossotti F. J. C., Rossotti H., J. Phys. Chem., **65**, (1961); в печати и неопубликованные данные.
54. Rouyer E., Ann. chim. (Paris), **13**, 423 (1930).
55. Saroléa-Mathot L., Trans. Faraday Soc., **49**, 8 (1953).
56. Saunders M., Hyne J. B., J. Chem. Phys., **29**, 1319 (1958).
57. Schachman H. K., Ultracentrifugation in Biochemistry, Academic Press, Inc., New York, 1959.
58. Shikata K., J. Chem. Soc. Japan, **52**, 319 (1931); Chem. Abs., **26**, 4995 (1931).
59. Smith H. W., White J. A., J. Phys. Chem., **33**, 1953 (1929).
59a. Spurr R. A., Byers H. F., J. Phys. Chem., **62**, 425 (1958).
60. Steiner R. F., Arch. Biochem. Biophys., **39**, 333 (1952); **49**, 400 (1954).
61. Steiner R. F., Arch. Biochem. Biophys., **44**, 120 (1953).

62. von Szyszkowski B., Z. phys. Chem. (Leipzig), **131A,** 175 (1928).
63. Trautz M., Moschel W., Z. anorg. Chem., **155,** 13 (1926).
64. Traynard P., Bull. Soc. chim. France, **1947,** 316.
65. Wall F. T., Banes F. W., J. Am. Chem. Soc., **67,** 898 (1945).
66. Wall F. T., Rouse P. E., J. Am. Chem. Soc., **63,** 3002 (1941).
67. Walling C., Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957.
68. White N. E., Kilpatrick M., J. Phys. Chem., **59,** 1044 (1955).
69. Williams R. K., Naismith W. E. F., Tipper C. F. H., J. Polymer Sci., **31,** 35 (1958).
70. Wolf K. L. Metzger G., Ann., **563,** 157 (1949).
71. Wolf K. L., Wolff R., Angew. Chem., **61,** 191 (1949).

ГЛАВА 17

# ПОЛИЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ: II. ФОРМЫ $B_qA_p$

Константы устойчивости некоторых полиядерных галогенидов, поликислот и других гидроксокомплексов были опубликованы в начале двадцатого столетия [8, 10, 35, 86, 96]. В течение последующих двадцати лет бо́льшая часть работ в этой области была выполнена Притцем [77], однако прошло еще двадцать лет, прежде чем строгое количественное изучение полиядерных комплексов $B_qA_p$ получило широкое распространение. Химики стремились пренебречь образованием полиядерных комплексов и изучать более простые моноядерные равновесия. Когда невозможно было объяснить поведение какой-либо системы исключительно мономерными формами, то часто произвольно допускали существование одной или двух полиядерных форм [2, 39, 87]. Поэтому идентификация этих форм и опубликованные значения констант устойчивости обычно ненадежны. Несмотря на то, что иногда равновесия в полиядерных системах можно достаточно строго объяснить существованием лишь нескольких комплексов, во многих случаях необходимо постулировать существование целой серии комплексов.

## 1. ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ

Хотя некоторые простые полиядерные системы можно изучать без сохранения постоянства ионной среды [22, 30], в общем случае это крайне трудно выполнимо. Если коэффициенты активности сохраняются постоянными, то концентрация полиядерных форм, которые образуются по реакции

$$qB + pA \rightleftarrows B_qA_p, \qquad (17\text{-}1)$$

равна

$$[B_qA_p] = \beta_{qp} b^q a^p. \qquad (17\text{-}2)$$

(Заряды опущены, как обычно, для простоты.) Часто некоторые сложные центральные группы, например $VO_2^+$ [80], $HVO_4^{2-}$ [11], $H_3BO_3$ [43], которые участвуют в реакциях такого типа, удобно обозначать символом B. В системах поликислот лиганд A яв-

ляется протоном, если центральной группой В является моноядерный анион, а в случае нейтрального мономера, обозначаемого В, лиганд А является гидроксильным ионом. В последнем случае константы равновесия $\beta_{qp}$ связаны с константой кислотной диссоциации ионным произведением воды $K_w$ (ср. гл. 1, разд. 1, А). Аналогично, полиядерный гидролиз ионов металлов

$$qB + pH_2O \rightleftarrows B_q(OH)_p + pH$$

удобно выражать посредством констант гидролиза

$$\varkappa_{qp} = \frac{[B_q(OH)_p]\, h^p}{b^q} = \beta_{qp} K_w^p,$$

где $\beta_{qp}$ определяется уравнением (17-2) с гидроксильным ионом в качестве лиганда.

Общие концентрации центральной группы и лиганда определяются соответственно выражениями

$$B = \sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p] = \sum_1^Q \sum_0^P q\beta_{qp} b^q a^p \qquad (17\text{-}3)$$

и

$$A = a + \sum_1^Q \sum_1^P p\,[B_qA_p] = a + \sum_1^Q \sum_1^P p\beta_{qp} b^q a^p, \qquad (17\text{-}4)$$

где $P$ и $Q$ — максимальные значения $p$ и $q$ в системе. Для простоты пренебрегаем полимеризацией группы А и конкурирующим комплексообразованием (например, с протонами). Если эти реакции происходят, то их нетрудно учесть в написанных выше уравнениях.

Общие концентрации $A$ и $B$ можно определить непосредственно для серии растворов при равновесии или найти из анализа порции раствора. Поэтому, в принципе, параметры $\beta_{qp}$ в уравнениях (17-3) и (17-4) можно найти методами, аналогичными описанным в гл. 5 для моноядерных систем, если концентрации $a$ и $b$ также определены. Необходим строгий математический анализ данных. Не отвечающие требованию высокой точности экспериментальные данные и неадекватная математическая обработка приводят к неправильной интерпретации результатов даже для простейших полиядерных систем. В более сложных системах даже строгая обработка может быть недостаточной для однозначной идентификации полиядерных комплексов и получения единственного набора констант равновесия. Целесообразно определить вторичные концентрационные переменные точно так же, как и для моноядерной системы (гл. 3, разд. 2, А). Комбинируя уравнения (17-3) и (17-4),

находим среднее число лигандов, связанных с центральной группой

$$\bar{n}=\frac{A-a}{B}=\frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\beta_{qp}b^{q}a^{p}}{\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\beta_{qp}b^{q}a^{p}}, \qquad (17\text{-}5)$$

а преобразуя уравнение (17-3), находим отношение общей концентрации центральной группы к концентрации свободной центральной группы

$$F_0=\frac{B}{b}=\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} q\beta_{qp}b^{q-1}a^{p}. \qquad (17\text{-}6)$$

В случае гидролиза ионов металлов с образованием полиядерных комплексов среднее число гидрооксильных ионов, связанных с ионом металла, чаще всего выражают в виде полинома относительно $h^{-1}$. Таким образом, уравнение (17-5) принимает вид

$$\bar{n}=\frac{h-H-K_{w}h^{-1}}{B}=\frac{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} p\varkappa_{qp}b^{q}h^{-p}}{\sum_{1}^{Q}\sum_{1}^{P} q\varkappa_{qp}b^{q}h^{-p}},$$

где $\varkappa_{qp}$ и $h^{-1}$ подставлены вместо $\beta_{qp}$ и $a$ соответственно [39].

В общем $\bar{n}$ и $F_0$ являются функциями не только $a$, но и $b$ и, следовательно, $B$ (ср. гл. 17, разд. 3). Функции $\bar{n}(a)$ и $F_0(a)$ можно вычислить непосредственно по уравнениям (17-5) и (17-6) при нескольких значениях $B$ для тех систем, в которых можно измерить величины $A$, $B$, $a$ и $b$. Такая обработка была применена, например, при потенциометрическом исследовании гидролиза ионов урана(IV) [37], железа(III) [33], индия [5], олова(II) [99] и висмута [74]. Однако чаще всего можно измерить только $A$, $B$ и $a$, из которых непосредственно рассчитывается $\bar{n}$, но не $F_0$. Иногда оказывается возможным измерить только $B$, $A$ и $b$, например, при потенциометрическом изучении систем хлорида [52], бромида [4], иодида [53] и тиоцианата [55] серебра, тиосульфата серебра [72] и таллия(I) [73]. Хотя среднее число связанных с лигандом центральных групп можно непосредственно рассчитать как функцию $b$ для серии значений $B$ и определить константы устойчивости из этой функции [72, 87], обычно рассчитывают $a$ из данных $B$, $A$, $b$ и получают функцию $\lg F_0(\lg a)_B$.

## А. Расчет свободных концентраций центральной группы и лиганда

В некоторых полиядерных системах значения $a$ можно вычислить такими же методами, как и для моноядерных систем. Иногда оказывается справедливым приближение $A \sim a$ [52]; в этом случае приближенные значения $a$ улучшают методом последовательных приближений [54]; если образование полиядерных комплексов незначительно, то еще применимо уравнение (3-14) [4, 55, 53] или потенциометрический метод соответственных растворов [73] (см. гл. 3, разд. 2, А).

Однако расчет $a$ из данных $B$, $A$, $b$ и расчет $b$ из данных $B$, $A$, $a$ возможен без каких-либо предположений о природе комплексов. Из уравнений (17-3) и (17-4) получаем

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln a}\right)_b = \left(\frac{\partial A}{\partial \ln b}\right)_a, \qquad (17\text{-}7)$$

что в записи якобиана выражается в следующем виде:

$$J(B, \ln b/\ln a, A) \equiv \frac{\partial(B, \ln b)}{\partial(\ln a, A)} = 1, \qquad (17\text{-}8)$$

поскольку любая пара из значений $B$, $A$, $b$ и $a$ может использоваться в качестве независимых переменных. Интегрирование уравнения (17-8) по независимым переменным $A$ и $B$ приводит к уравнению Хедштрёма — Мак-Кея [34, 64]

$$\lg \frac{a}{A} = \left[\int_0^B \left(\frac{\partial \lg b/B}{\partial A}\right)_B dB\right]_A. \qquad (17\text{-}9)$$

Граничные условия следующие: $\lg a/A = 0$ при $B = 0$ и $\lg b/B = 0$ при $A = 0$. Для каждой серии экспериментов при постоянном $B$ строят зависимость $\lg b/B$ от $A$ и находят наклоны при различных значениях $A$. Затем строят зависимость $\left[\frac{\partial(\lg b/B)}{\partial A}\right]_B$ от $B$ и графическим интегрированием находят площадь под кривой, после чего рассчитывается $\lg a$. Аналогично, $b$ можно рассчитать из данных $B$, $A$, $a$, используя уравнение Хедштрёма — Мак-Кея

$$-\lg F_0 = \lg \frac{b}{B} = \left[\int_0^A \left(\frac{\partial \lg a/A}{\partial B}\right)_A dA\right]_B. \qquad (17\text{-}10)$$

Хедштрём [33] использовал уравнение (17-9) для расчета свободной концентрации водородных ионов из данных $B$, $A$, $b$ в системе железо(III) — гидроксил-ион и показал, что эти величины хорошо согласуются (ошибка от 1 до 5%) со значениями,

полученными из измерений со стеклянным электродом. Модифицированная форма уравнения (17-9)

$$\ln \frac{a}{A} = -\frac{zF}{\mathscr{R}T}\left[\int_0^B \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_B dB\right]_A, \qquad (17\text{-}11)$$

где $E$ — потенциал электрода, обратимого к ионам серебра, использовалась для расчета свободной концентрации тиосульфат-иона в присутствии ионов серебра [72]. К сожалению, необходимо очень большое число комбинаций $A$ и $B$ для того, чтобы использовать уравнения (17-9) и (17-10).

Более удобно рассчитывать $b$ методом Силлена [91], поскольку в таком случае можно использовать меньшее количество данных $B$, $A$, $a$ и не требуется никакой вспомогательной зависимости. Если $B$ и $\ln a$ являются независимыми переменными, то уравнение (17-8) имеет следующую форму:

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial \ln a}\right)_B = -\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_a. \qquad (17\text{-}12)$$

Комбинируя его с уравнениями (17-5) и (17-6), получаем

$$\lg F_0 = \lg \frac{B}{b} = \left\{\int_0^a \left[\bar{n} + \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln B}\right)_a\right] d \lg a\right\}_B \qquad (17\text{-}13)$$

для моноядерных систем при нижнем пределе интегрирования. В таких системах $b$ легко рассчитывается из данных $\bar{n}$, $(\lg a)_B$. Для моноядерных систем уравнение (17-13) переходит в уравнение (3-7). Этот метод был использован для расчета концентрации свободных ионов $VO_2^+$ [80] и $HVO_4^-$ [11] в растворах поливанадата и концентрации свободного ацетат-иона в водно-диоксановых растворах [62]. Дополнительные методы расчета $b$ даны в разд. 1, Б гл. 17.

### Б. Средний состав комплексов

Величина $\bar{n}$ в полиядерных системах обычно дает меньшую информацию, чем в моноядерных системах. Однако если $B$, $A$, $b$ и $a$ известны, то можно (ср. гл. 3, разд. 2, А) рассчитать величину

$$\bar{v} = \frac{A-a}{B-b} = \frac{\sum_1^Q \sum_1^P p\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p] - b} = \frac{\bar{p}}{\bar{q}}, \qquad (17\text{-}14)$$

где $\bar{p}$ и $\bar{q}$ являются средними числами лигандов и центральных групп на комплекс [74, 99]. Можно также рассчитать $\bar{p}$ и $\bar{q}$ отдельно, не делая каких-либо предположений о природе комплексов. Средняя степень конденсации всех форм, содержащих B, определяется выражением [91]

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p]} = \frac{B}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p]}. \qquad (17\text{-}15)$$

Комбинируя уравнения (17-5), (17-14) и (17-15), получаем

$$\bar{p} = \frac{\sum_1^Q \sum_1^P p\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p] - b} = \frac{A-a}{B\bar{r}-b} = \frac{B\bar{n}}{B\bar{r}-b} \qquad (17\text{-}16)$$

и

$$\bar{q} = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p] - b}{\sum_1^Q \sum_0^P [B_qA_p] - b} = \frac{B-b}{B\bar{r}-b}. \qquad (17\text{-}17)$$

В моноядерных системах $\bar{q}$ и $\bar{r}$, очевидно, равны единице, а $\bar{p}$ равно $\bar{\nu}$; в частном случае, когда $b$ пренебрежимо мало, уравнения (17-16) и (17-17) переходят в выражения

$$\bar{p} = \frac{\bar{n}}{\bar{r}} \quad \text{и} \quad \bar{q} = \frac{1}{\bar{r}}.$$

Следовательно, $\bar{p}$ и $\bar{q}$ можно рассчитать из уравнений (17-16) и (17-17), если известны $b$ и $\bar{r}$. Методы определения $\bar{r}$ были предложены Силленом [91]. Дифференцируя уравнение (17-15) и комбинируя с уравнениями (17-3), (17-4) и (17-5), получаем

$$d\,(B\bar{r}) = B\,d\bar{r} + \bar{r}\,dB = B\bar{n}\,d\ln a + B\,d\ln b, \qquad (17\text{-}18)$$

откуда

$$d\,(\ln b - \bar{r}) = \bar{r}\,d\ln B - \bar{n}\,d\ln a. \qquad (17\text{-}19)$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial \ln a}\right)_B = -\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln B}\right)_a. \qquad (17\text{-}20)$$

Последнее уравнение можно записать в виде якобиана следующим образом:

$$J(\ln B, \bar{r}/\ln a, \bar{n}) \equiv \frac{\partial(\ln B, \bar{r})}{\partial(\ln a, \bar{n})} = 1, \qquad (17\text{-}21)$$

в котором любую пару значений $B$, $a$, $\bar{n}$ и $\bar{r}$ можно рассматривать как независимые переменные. Интегрирование уравнения (17-21) по независимым переменным $a$ и $B$ приводит к выражению

$$\bar{r} = r_i - \left[\int_0^a \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln B}\right)_a d\lg a\right]_B. \qquad (17\text{-}22)$$

Аналогично, если независимыми переменными являются $\bar{n}$ и $B$, то

$$\bar{r} = r_i + \left[\int_0^a \left(\frac{\partial \lg a}{\partial \lg B}\right)_{\bar{n}} d\bar{n}\right]_B. \qquad (17\text{-}23)$$

Для расчета $\bar{r}$ применяется уравнение (17-22) или (17-23) при условии, что постоянную интегрирования $r_i$ можно определить, используя раствор с известной средней степенью конденсации. Например, система полиборатов является моноядерной как при высокой, так и при низкой кислотности; таким образом, возможно контролировать расчет, интегрируя от каждого из этих пределов [43]. Уравнение (17-22) применялось для ряда систем поликислот [11, 43, 62].

Если $\bar{r}$ известно, то $b$ можно рассчитать [91], комбинируя уравнения (17-13) и (17-23), из которых следует, что

$$\lg \frac{B}{b} = \left[\int_0^a \bar{n} d\lg a\right]_B + 1 - \bar{r} \qquad (17\text{-}24)$$

для моноядерных систем при нижнем пределе интегрирования. Однако обычно более удобно применять уравнение (17-13).

Частные случаи уравнений (17-23) и (17-24) были получены Байем [13, 15]. Математическая обработка, аналогичная приведенной в разд. 1, А и 1, Б гл. 17, была дана Лефевром [57] и применялась французскими исследователями [20, 29, 58, 59].

### В. Исключение мономерных членов

Идентификация полиядерных комплексов становится более надежной, если из $\bar{p}$, $\bar{q}$ и других функций исключить моноядерные члены [91]. Ряд первичных и вторичных концентрационных

переменных удобно разложить на отдельные члены относительно каждого значения $q$ [42, 80]. Таким образом,

$$B = \sum_{1}^{Q} B_q = B_1 + B_\pi, \tag{17-25}$$

где

$$B_q = q \sum_{0}^{P} [B_qA_p] = qb^q \sum_{0}^{P} \beta_{qp}a^p = qb^q f_q \tag{17-26}$$

и $f_q$ является функцией от $a$. Аналогично (ср. [28]),

$$B\bar{n} = \sum_{1}^{Q} B_q\bar{n}_q = B_1\bar{n}_1 + B_\pi\bar{n}_\pi, \tag{17-27}$$

где

$$B_q\bar{n}_q = \sum_{1}^{P} p\,[B_qA_p] = b^q \sum_{1}^{P} p\beta_{qp}a^p = qb^q f_q\bar{n}_q \tag{17-28}$$

и $\bar{n}_q$ является функцией от $a$. Кроме того,

$$B\bar{r} = \sum_{1}^{Q} B_q r_q = B_1 + B_\pi\bar{r}_\pi, \tag{17-29}$$

где

$$B_q r_q = \sum_{0}^{P} [B_qA_p] = \frac{B_q}{q}. \tag{17-30}$$

В уравнениях (17-25), (17-27) и (17-29) индекс $\pi$ указывает члены, которые относятся только к полиядерным формам. Комбинируя уравнения (17-5), (17-25) и (17-27), получают

$$\bar{n}_\pi = \frac{\bar{p}_\pi}{\bar{q}_\pi} = \frac{B\bar{n} - B_1\bar{n}_1}{B - B_1} = \frac{\sum_{2}^{Q}\sum_{1}^{P} p\beta_{qp}b^q a^p}{\sum_{2}^{Q}\sum_{0}^{P} q\beta_{qp}b^q a^p}, \tag{17-31}$$

где $\bar{p}_\pi$ и $\bar{q}_\pi$ — средние числа групп А и В соответственно в каждом полиядерном комплексе. Из уравнений (17-25) и (17-29) находят

$$\frac{1}{\bar{r}_\pi} = \bar{q}_\pi = \frac{B - B_1}{B\bar{r} - B_1}, \tag{17-32}$$

откуда, учитывая уравнение (17-31), получают

$$\bar{p}_\pi = \frac{B\bar{n} - B_1\bar{n}_1}{B\bar{r} - B_1}. \tag{17-33}$$

Если $\bar{r}$ определено, то все члены, необходимые для расчета $\bar{p}_л$ и $\bar{q}_л$ из уравнений (17-32) и (17-33), известны, за исключением $B_1$ и $\bar{n}_1$. Однако во многих полиядерных системах, в которых величина $B$ ниже некоторого предельного значения, функция $\bar{n}(\lg a)_B$ не зависит от $B$ и, вероятно, представляет собой функцию вида $\bar{n}_1(\lg a)$. С другой стороны, функцию $\bar{n}_1(\lg a)$ можно получить экстраполяцией [28, 48, 92]. Таким образом, справедливо соотношение

$$\lim_{B\to 0} \bar{n} = \bar{n}_1.$$

Обычно экстраполируют функции $\bar{n}(B)_a$. Однако если есть уверенность, что сосуществуют только моноядерная и $Q$-ядерная формы, то предпочтительно следует экстраполировать функции $\bar{n}(B^{Q-1})_a$ [42]. В этом частном случае уравнения (17-25) и (17-27) принимают вид

$$B = bf_1 + Qb^Q f_Q \tag{17-34}$$

и

$$B\bar{n} = bf_1\bar{n}_1 + Qb^Q f_Q \bar{n}_Q. \tag{17-35}$$

Исключая $B$ из двух последних уравнений, получают

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + Qb^Q f_Q \frac{\bar{n}_Q - \bar{n}_1}{bf_1 + Qb^Q f_Q}. \tag{17-36}$$

Если $a$ постоянно, то $\bar{n}_1$, $\bar{n}_Q$, $f_1$ и $f_Q$ постоянны, и если $B$ мало, то $b$ приближенно равно $B$. При этих условиях последний член в уравнении (17-36) приблизительно пропорционален $B^{Q-1}$.

В частном случае для моноядерных систем [уравнение (3-7)] уравнение (17-13) можно записать в форме

$$\lg \frac{B_1}{b} = \int_0^a \bar{n}_1 d \lg a. \tag{17-37}$$

Подставив выражение (17-37) в уравнение (17-13), получают

$$\lg \frac{B_1}{B} = \left\{ \int_0^a \left[ \bar{n}_1 - \bar{n} - \left( \frac{\partial \bar{n}}{\partial \ln B} \right)_a \right] d \lg a \right\}_B. \tag{17-38}$$

Это уравнение было использовано для расчета концентрации моноядерных форм $B_1$ из экспериментальных данных $\bar{n}$, $(\lg a)_B$ для ряда систем поликислот [11, 43, 62, 80]. С другой стороны, $B_1$ можно рассчитать по уравнениям (3-2) и (17-24) после определения констант устойчивости моноядерных форм из функции

$\bar{n}_1(\lg a)$ методами, изложенными в гл. 5, но этот путь менее прямой и менее точный.

Для определения констант устойчивости полиядерных форм можно использовать функции $\bar{n}_\pi(\lg a)_B$ и $(B_\pi/b)(\lg a)_B$. Член $n_\pi$ должен быть рассчитан по уравнению (17-31), а величину $B_\pi/b$ часто легко можно вычислить из данных $B$, $b$, $a$. Предельное значение $B/b$ при $B$, стремящемся к нулю, предполагается равным $B_1/b$; эту величину часто можно измерить непосредственно [73, 74] или найти экстраполяцией [4, 53]. Из уравнения [17-25] определяют соотношение

$$\frac{B_\pi}{b} = \frac{B - B_1}{b}, \qquad (17\text{-}39)$$

откуда находят $B_\pi/b$ как функцию от $a$. Иногда следует применять метод последовательного приближения [5].

## 2. ОЦЕНКА КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ

Если соответствующие значения $b$ и $a$ известны, то, в принципе, возможен расчет констант устойчивости полиядерных форм [85]. Для этого используют методы, аналогичные описанным в гл. 5. Однако, как и в случае моноядерных систем, по-видимому, любая попытка решить систему по крайней мере из $PQ$ уравнений несостоятельна, если данные не отличаются крайне высокой точностью и нельзя провести расчет на вычислительной машине. Более пригоден метод последовательной экстраполяции. Впервые он был применен Леденом [50, 51] к системам, в которых, как предполагали, сосуществуют только моноядерные и диядерные комплексы. Для общего случая этот метод развит Хедштрёмом [34].

Уравнение (17-3) преобразуют к виду

$$F_1 = \frac{B - b}{ba} = \sum_1^P \beta_{1p} a^{p-1} + \sum_2^Q \sum_1^P q\beta_{qp} b^{q-1} a^{p-1}. \qquad (17\text{-}40)$$

Функцию $F_1(b)_a$ изображают графически для ряда значений $a$, и моноядерные члены находят экстраполяцией

$$F_1^0 = \lim_{b \to 0} F_1 = \sum_1^P \beta_{1p} a^{p-1}.$$

Константы устойчивости для моноядерных форм находят из $F_1^0(a)$ с помощью методов, изложенных в гл. 5. Если сосуществуют только моноядерные и диядерные комплексы, то графики

зависимостей $F_1(b)_a$ должны иметь наклоны, равные $2\sum\limits_0^p \beta_{2p}a^{p-1}$, из которых можно получить константы устойчивости диядерных форм. Однако если $Q>2$, то линии зависимостей искривлены и удобно строить график функции $F_2(b)_a$, где

$$F_2 = \frac{F_1 - F_1^0}{ba},$$

из которой исключены моноядерные члены. Экстраполируя эти функции, получают

$$F_2^0 = \lim_{b\to 0} F_2 = 2\sum_0^p \beta_{2p}a^{p-2}$$

или в общем виде

$$F_q = \frac{F_{q-1} - F_{q-1}^0}{ba} \tag{17-41}$$

и

$$F_q^0 = \lim_{b\to 0} F_q = q\sum_0^p \beta_{qp}a^{p-q}. \tag{17-42}$$

Процесс продолжают до тех пор, пока не будут получены линейные зависимости $F_Q(b)_a$.

Хотя в общем случае процесс очень трудоемкий, число экстраполяций можно ограничить, если ранее была проведена идентификация форм, присутствующих в растворе [80]. Кроме того, обычно оказывается возможным выполнить относительно небольшое число экстраполяций вследствие возрастания ошибок в высоких степенях $a^p$ и $b^q$. Так, системы гидроокиси железа(III) [33] и олова(II) [99], тиосульфата таллия(I) [73] и бромида серебра [4] удовлетворительно описываются тремя или четырьмя константами устойчивости. Для конкретных систем нетрудно получить другие типы экстраполяций (ср. разд. 5 и 8 гл. 17).

Менее общий метод экстраполяции связан с преобразованием уравнения (17-5), из которого получают

$$\lim_{a\to 0} \frac{\bar{n}}{a} = \sum_1^Q \beta_{q1}B^{q-1}, \tag{17-43}$$

так как $b \to B$ при $a \to 0$. Этот метод можно использовать для определения констант устойчивости только форм $B_qA$. Требуются крайне точные данные при малых $\bar{n}$ и $a$; в противном случае можно сделать неправильные выводы [1, 28, 63, 92]. Если

возможно, то лучше использовать методы подбора и совмещения кривых, подобные тем, которые изложены в гл. 5. Например, в системах, в которых $Q \leqslant 3$, комбинация уравнений (17-6) и (17-26) дает

$$F_0 = f_1 + 2f_2 b + 3f_3 b^2. \quad (17\text{-}44)$$

При постоянном $a$ функции $f_1$, $f_2$ и $f_3$ постоянны, а $F_0$ является функцией только $b$, по форме аналогичной уравнению (5-41). Значения $f_1$, $f_2$ и $f_3$ при постоянном $a$ можно найти, сравнивая экспериментальные данные, графически изображенные в виде зависимости $\lg F_0(\lg b)_a$, с семейством нормализованных кривых $\lg \mathbf{F}_0(\lg \mathbf{b})_R$, которые рассчитаны из соотношения [89]

$$\mathbf{F}_0 = 1 + R\mathbf{b} + \mathbf{b}^2, \quad (17\text{-}45)$$

где

$$\mathbf{b} = b\left(\frac{3f_3}{f_1}\right)^{1/2}, \quad \mathbf{F}_0 = \frac{f_0}{f_1} \quad \text{и} \quad R = 2f_2(3f_1f_3)^{-1/2}.$$

Это соотношение аналогично уравнению (5-42). Повторяя процедуру для серии значений $a$, получают функции $f_q(a)$. Если $P \leq 3$, то функции $f_q(a)$ можно обработать таким же способом и найти значения $\beta_{q1}$, $\beta_{q2}$ и $\beta_{q3}$. Таким путем можно было бы рассчитать до девяти констант устойчивости. Однако недостаточная точность экспериментальных данных обычно не позволяет определить такое количество независимых параметров. Если сосуществует большое число форм, то обычно необходимо сделать некоторые упрощающие предположения и описывать систему только тремя или четырьмя параметрами [21, 25, 88, 98]. Подходящие способы подбора и совмещения кривых описаны в разд. 4 гл. 17. С другой стороны, если из рассчитанных значений $\bar{p}_\pi$ и $\bar{q}_\pi$ оказывается, что образуются только два или три комплекса, то можно рассчитать нормализованные кривые [90], предполагая, что сосуществуют определенные формы, и сравнить с экспериментальными графическими зависимостями в широкой области концентраций. Этим путем можно установить, какие формы присутствуют, и определить соответствующие константы устойчивости (см. гл. 17, разд. 7, А). Этот же способ применим и в случае отсутствия значений $\bar{p}_\pi$ и $\bar{q}_\pi$ [48, 62]. Альтернативные гипотезы всегда следует проверять, чтобы убедиться в возможности однозначной интерпретации экспериментальных данных.

Часто оказывается возможным идентифицировать различные типы полиядерных систем анализом функций $\bar{n}(\lg a)_B$ и $\lg F_0(\lg a)_B$. Можно легко установить три относительно простых класса систем: 1) системы, в которых графики функций $\bar{n}(\lg a)_B$

и $\lg F_0(\lg a)_B$ являются едиными (гл. 17, разд. 3); 2) системы, в которых графики функций $\bar{n}(\lg a)_B$ и $\lg F_0(\lg a)_B$ параллельны (гл. 17, разд. 4); 3) системы, в которых графики этих функций пересекаются в одной точке (гл. 17, разд. 6). Хотя экспериментальные данные в широкой области не попадают ни в один из этих классов, данные в некоторой ограниченной области часто можно отнести к одному из них. Если ни одна из частей системы не попадает ни в одну из этих категорий, то строгая обработка данных неосуществима и любой расчет будет трудоемким.

### 3. ГОМОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $B_QA_p$

Простейшим случаем является такой, когда кривые $\bar{n}(\lg a)_B$ совпадают для всех значений $B$. Это возможно, если $\bar{n}$ зависит

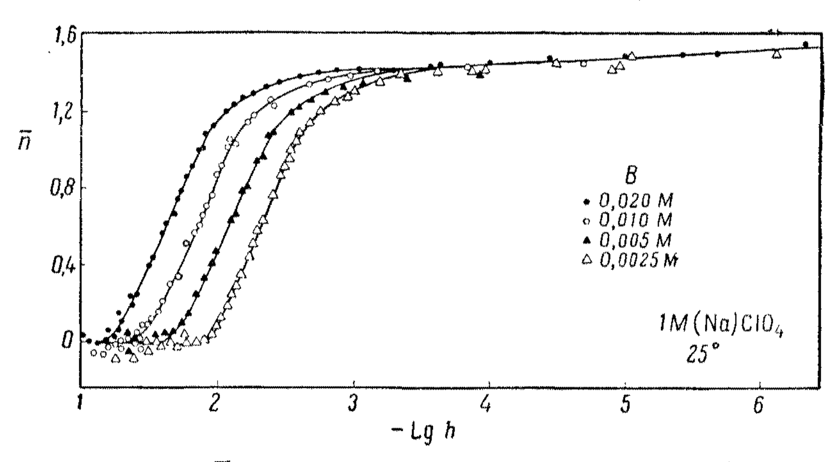



Рис. 80. Данные $\bar{n}$, $(\lg h)_B$ для случая конденсации ионов $VO_2^+$ в декаванадаты. Кривые, которые рассчитаны с использованием констант гидролиза $\lg \varkappa_{10,14} = -6{,}75$, $\lg \varkappa_{10,15} = -10{,}35$ и $\lg \varkappa_{10,16} = -16{,}15$, параллельны для $\bar{n} < 1{,}3$ и сливаются в одну для $\bar{n} > 1{,}4$ [80].

только от $a$ и если уравнение (17-5) можно записать в виде

$$\bar{n}_Q = \frac{\sum_{1}^{P} p\beta_{Qp}a^p}{Q\sum_{0}^{P} \beta_{Qp}a^p}. \qquad (17\text{-}46)$$

Если $b$ не является пренебрежимо малой величиной, то $Q$ должно равняться единице и система моноядерна. Однако если $b$

пренебрежимо мало во всей исследуемой области концентраций, то $Q$ должно быть больше единицы; такие полиядерные формы $B_QA_p$ называют *гомоядерными* [87]. Простейшим является случай, когда $\bar{n}$ и $p/q$ постоянны. Это наблюдается, если $b$ пренебрежимо мало и преобладает одна форма $B_QA_P$ или серия $B_qA_{Nq}$ (где $N$ — постоянно). Анализ уравнения (17-6) показывает, что кривые $\lg F_0(\lg a)_B$ могут совпадать, только если $Q$ равно единице и система моноядерна.

Примером гомоядерного комплексообразования с участием диядерной центральной группы являются комплексы ртути(I) [38,* 40]. Другим примером является система декаванадата $H_jV_{10}O_{28}^{(6-j)-}$, образующаяся в результате перехода моноядерной центральной группы в эту форму [80] (см. рис. 80).

Функция $Q\bar{n}_Q(\lg a)$ соответствует функции $\bar{n}(\lg a)$ в моноядерных системах и константы устойчивости можно получить с помощью методов, изложенных в гл. 5 [80].

## 4. КОМПЛЕКСЫ ЯДРО — ЗВЕНЬЯ

Системы полиядерных комплексов, которые дают параллельные кривые $\bar{n}(\lg a)_B$ или $\lg F_0(\lg a)_B$, были рассмотрены Силленом [39, 87, 88] и Россотти [80]. Такие системы можно анализировать как серию полиядерных комплексов, образованных центральной группой, которую будем называть *ядром*, и гипотетическими сложными лигандами, которые также содержат центральную группу. Такие лиганды будем называть *звеньями*. Несмотря на то что большинство серий комплексов обычно можно идентифицировать описанными ниже методами, всегда следует попытаться интерпретировать данные несколькими способами.

Приближенное значение расстояния

$$t = -\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}} \tag{17-47}$$

между параллельными кривыми $\bar{n}(\lg a)_B$ вдоль оси $a$ (см. рис. 80) можно найти графически; кривые совмещаются друг с другом, если данные представить графически изображением в виде функций

$$x = \lg B + t \lg a \tag{17-48}$$

(см. рис. 81). Целые значения $t$ не вызывают сомнений [2, 3, 5, 6, 36, 37, 39, 79, 99], однако точная оценка нецелых значений $t$ более трудна [46, 80].

Условия, которые необходимы для того, чтобы $\bar{n}$ было функцией только $x$, можно найти, записав уравнения (17-5), (17-3) и (17-48) в следующем виде:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{1}^{Q} \sum_{1}^{P} p\beta_{qp} b^{q-1} a^{p}}{\sum_{1}^{Q} \sum_{0}^{P} q\beta_{qp} b^{q-1} a^{p}} \qquad (17\text{-}49)$$

и

$$10^{x} = Ba^{t} = ba^{t} \sum_{1}^{Q} \sum_{0}^{P} q\beta_{qp} b^{q-1} a^{p}. \qquad (17\text{-}50)$$

Если величиной $b$ нельзя пренебречь по сравнению с $B$, то $\bar{n}$ будет функцией только $x$, если уравнения (17-49) и (17-50)

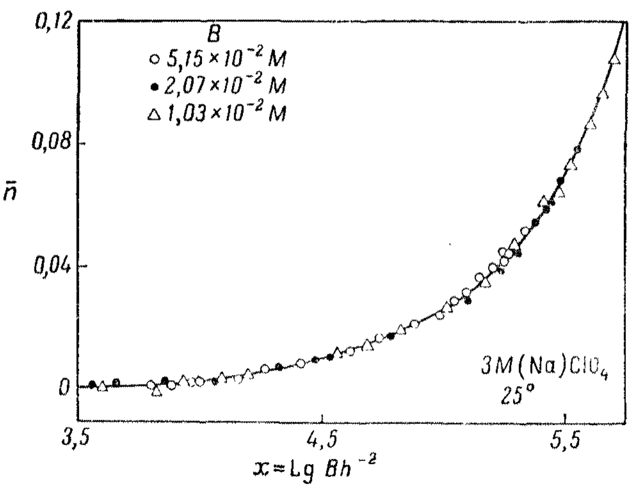



Рис. 81. Данные $\bar{n}$, $x$ для гидролиза иона $VO^{2+}$, нанесенные на кривую, рассчитанную по уравнениям (17-76) и (17-80) при $sL = 1$ и константе гидролиза $\lg \varkappa_{22} = -6{,}88$ [79].

являются степенными рядами относительно переменной $ba^{t}$ и если

$$t = \frac{p}{q-1}. \qquad (17\text{-}51)$$

Тогда комплексы можно представить как соединения $B(A_{st}B_{s})_{l}$ *ядра* B с $l$ *звеньями* $A_{st}B_{s}$, где $s$ — наименьшее целое число [80], при котором произведение $st$ также целое, а $l$ может принимать ряд целых значений вплоть до максимального $L$. Среднее число лигандов, связанных с центральной группой, имеет максималь-

ное значение

$$\lim_{a\to\infty} \bar{n} = \frac{Lst}{1+Ls}, \qquad (17\text{-}52)$$

которое стремится к $t$, когда $L$ стремится к бесконечности. Это соотношение обеспечивает проверку значения $t$, полученного посредством уравнения (17-47).

Если $b$ пренебрежимо мало по сравнению с $B$ во всей изученной области, то аналогичная обработка показывает, что $\bar{n}$ является функцией $x$, если образуются комплексы ядро — звенья с лигандом А в качестве ядра [12, 87]. Такое определение первого комплекса ядро — звенья в этой серии как сложного ядра позволяет провести такую же обработку, как и для форм $B(A_{st}B_s)_l$. Необходимое условие параллельности функций $[(B-b)/A](\lg b)_B$ или $[(B-b)/A](\lg b)_A$ прежнее [72, 87].

Бие [13] вывел уравнение, связанное с уравнениями (17-47) и (17-51), для систем, которые по предположению состоят из одного или двух устойчивых полиядерных комплексов. Его соотношение было широко использовано французскими исследователями [18, 26, 84]. Очевидно, любую полиядерную форму $B_QA_P$ можно записать в форме ядро — звенья $B(A_{st}B_s)_L$ (см. гл. 17, разд. 4, Б). Продукты гидролиза ряда ионов металлов [2, 5, 6, 36, 37] и тиосульфатные комплексы серебра [72] рассматривались как серии форм ядро — звенья.

Приближенное расстояние

$$t = -\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{F_0} \qquad (17\text{-}53)$$

между параллельными кривыми $\lg F_0(\lg a)_B$ по оси $a$ также можно найти графически и совместить кривые преобразованием абсциссы, используя уравнение (17-48) (см. рис. 82). Для того чтобы величина $\lg F_0$ зависела только от $x$, необходимо, чтобы уравнения (17-6) и (17-50) были степенными рядами относительно переменной $ba^t$ и чтобы удовлетворялось уравнение (17-51) [87]. Таким образом, состав комплексов по-прежнему выражается формулой $B(A_{st}B_s)_l$. Это рассмотрение было применено к продуктам гидролиза ионов железа(III) [33], индия [5], висмута [74], урана(IV) [37] и олова(II) [99] и к иодидным комплексам серебра [53].

### А. Общая обработка

Если коэффициенты активности постоянны, то концентрации комплексов типа ядро — звенья, образующихся в последовательных реакциях

$$(1+sl)\,B + lst\,A \rightleftharpoons B\,(A_{st}B_s)_l, \qquad (17\text{-}54)$$

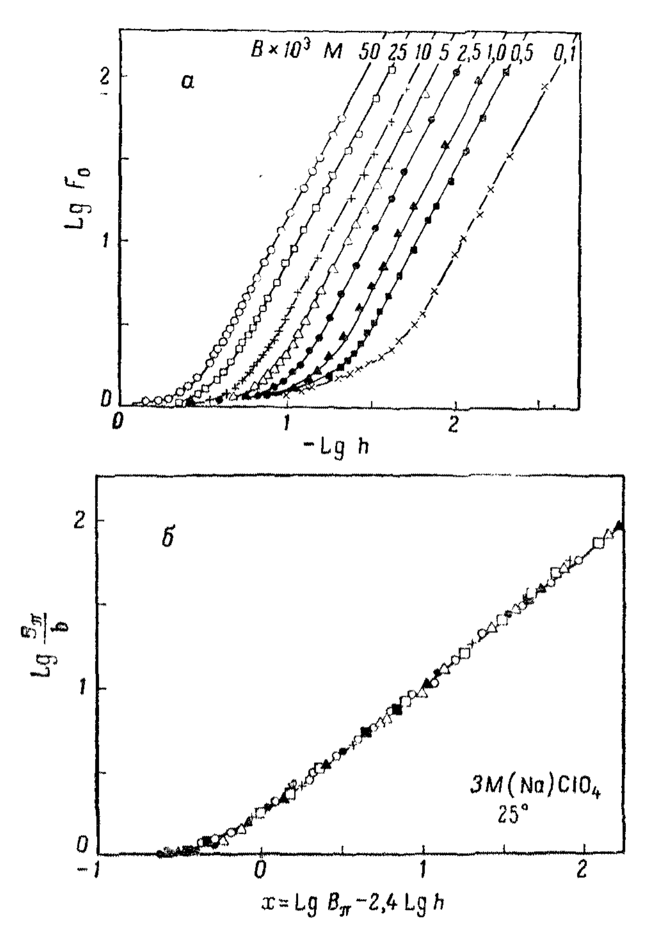



Рис. 82. Данные для гидролиза висмута [74].

$a - \lg F_0\,(\lg h)_B$ и кривые, рассчитанные с использованием констант гидролиза $\lg \varkappa_{11} = -1{,}58$, $\lg \varkappa_{6,12} = 0{,}33$; $б - \lg\,(B_{\pi}/b)$ как функция от $x$ и кривая, рассчитанная по уравнениям (17-77) и (17-87) при $sL = 5$ и $\lg \varkappa_{6,12} = 0{,}33$.

определяются выражением [80, 88]

$$[\mathrm{B}\,(\mathrm{A}_{st}\mathrm{B}_s)_l] = K_l b u^{ls}, \qquad (17\text{-}55)$$

где $K_l$ является константой равновесия реакции (17-54), $u$ — вспомогательная переменная, введенная для удобства:

$$u = ba^t. \qquad (17\text{-}56)$$

Сумма концентраций комплексов равна

$$\sum_1^L [B(A_{st}B_s)_l] = bg, \quad (17\text{-}57)$$

где

$$g = \sum_1^L K_l u^{ls}. \quad (17\text{-}58)$$

Концентрация связанного A и общая концентрация B соответственно равны

$$A - a = st\sum_1^L l\,[B(A_{st}B_s)_l] = btug' \quad (17\text{-}59)$$

и

$$B = b + \sum_1^L (1 + sl)\,[B(A_{st}B_s)_l] = b\,(1 + ug' + g), \quad (17\text{-}60)$$

где

$$ug' = \frac{dg}{d\ln u} = s\sum_1^L lK_l u^{ls}. \quad (17\text{-}61)$$

Комбинируя уравнения (17-59) и (17-60), получают

$$y = \frac{\bar{n}}{t} = \frac{A-a}{Bt} = \frac{ug'}{1 + ug' + g}, \quad (17\text{-}62)$$

а из уравнений (17-6) и (17-60) следует, что

$$\lg F_0 = \lg(1 + ug' + g). \quad (17\text{-}63)$$

Далее, из уравнений (17-48), (17-56) и (17-63) легко вывести соотношение

$$x = \lg F_0 + \lg u = \lg u + \lg(1 + ug' + g). \quad (17\text{-}64)$$

Таким образом, все функции $y(x)$, $\bar{n}(x)$ и $\lg F_0(x)$ зависят только от одной переменной $u$ и от постоянных $l$, $s$, $t$ и $K_l$.

*Данные* $B$, $A$, $a$. Комбинируя уравнения (17-62) и (17-63), получают

$$ug' = yF_0 \quad (17\text{-}65)$$

и

$$1 + g = (1 - y)\,F_0. \quad (17\text{-}66)$$

Дифференцирование уравнений (17-64) и (17-66) приводит к уравнениям

$$(\ln 10)\,dx = d\ln F_0 + d\ln u \quad (17\text{-}67)$$

и

$$dg = (1 - y)\,dF_0 - F_0\,dy. \quad (17\text{-}68)$$

Из уравнений (17-61) и (17-65) следует, что

$$dg = yF_0 d \ln u. \tag{17-69}$$

Исключение $dg$ и $d \ln u$ из уравнений (17-67), (17-68) и (17-69) и последующее интегрирование приводят к уравнению

$$\lg F_0 = y \lg e + \int_{-\infty}^{x} y\, dx. \tag{17-70}$$

Уравнение (17-70) аналогично уравнению (17-13) для гипотезы ядро — звенья. Функцию $\lg F_0(x)$ можно получить графическим интегрированием экспериментальной функции $y(x)$.

Если $F_0$ известно, то соответствующие значения $g$ и $u$ можно рассчитать, используя уравнения (17-66) и (17-64). Среднее число $\bar{l}$ звеньев в комплексе находят, комбинируя уравнения (17-55), (17-57), (17-58) и (17-59). Таким образом,

$$\bar{l} = \frac{\sum_{1}^{L} l\,[\mathrm{B}(\mathrm{A}_{st}\mathrm{B}_s)_l]}{\sum_{1}^{L} [\mathrm{B}(\mathrm{A}_{st}\mathrm{B}_s)_l]} = \frac{\sum_{1}^{L} lK_l u^{ls}}{\sum_{1}^{L} K_l u^{ls}} = \frac{ug'}{sg} = \frac{1}{s} \cdot \frac{d \ln g}{d \ln u} \tag{17-71}$$

и значение $\bar{l}$ можно рассчитать из наклона функции $\lg g(\lg u)$ [80, 88]. Функцию $\bar{l}(x)$ можно также рассчитать непосредственно, поскольку из уравнений (17-65), (17-66) и (17-71) [80] следует, что

$$\bar{l} = \frac{y}{s(1 - y - 1/F_0)}. \tag{17-72}$$

С другой стороны, из уравнений (17-65) и (17-71) находят, что

$$\bar{l} = \frac{yF_0}{sg}, \tag{17-73}$$

или из уравнений (17-63) и (17-71) [99] — что

$$\bar{l} = \frac{F_0 - 1 - g}{sg}. \tag{17-74}$$

Самые надежные значения $\bar{l}$ обычно находят из уравнений (17-71) или (17-74).

Следовательно, функцию $\bar{l}(x)$ можно рассчитать несколькими путями и указать, преобладает ли один комплекс или серия комплексов ядро — звенья. Таким способом было показано, что ионы $(VOOH)_2^{2+}$ [79], $Be_3(OH)_3^{3+}$ [46], $Sn_3(OH)_4^{2+}$ [99] являются основными продуктами гидролиза соответствующих катионов. В ряде систем функция $\bar{l}(x)$ непрерывно увеличивается

от единицы, указывая на образование нескольких комплексов типа ядро — звенья [2, 5, 6, 36, 37].

Константы равновесия $K_l$ можно получить из функции $g(u)$ [уравнение (17-58)] методом последовательной экстраполяции

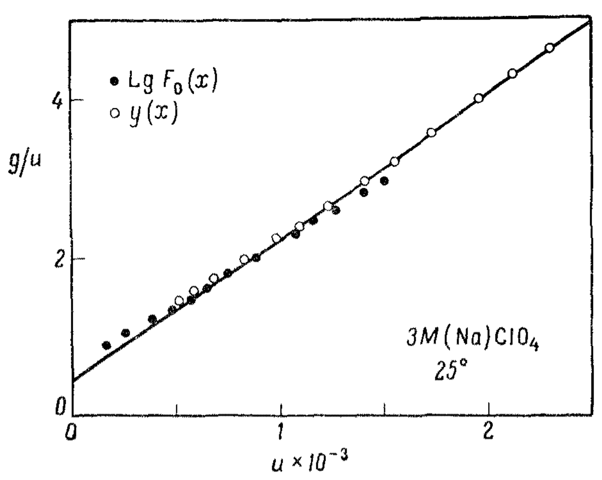



Рис. 83. Данные $g/u$, представленные как функция от $u$ и полученные из измерений со стеклянным и амальгамным электродами при гидролизе олова (II) [99]. Прямая линия соответствует уравнению (17-58) при $\lg \varkappa_{22} = -4{,}43$ и $\lg \varkappa_{34} = -6{,}74$.

или, если образуется не более трех комплексов, методами подбора и совмещения кривых функции

$$\lg g - s \lg u = \lg (K_1 + K_2 u^s + K_3 u^{2s})$$

[ср. уравнение (5-41)]. Однако точность данных редко бывает достаточно высока, чтобы можно было определить более чем одну [46, 79], две [6, 99] или три [2] независимых константы равновесия, и часто приходится описывать системы приближенно двумя параметрами (см. гл. 17, разд. 4, В).

Данные $B$, $A$, $b$, $a$. После того как с помощью уравнения (17-53) определены расстояния между параллельными кривыми $\lg F_0(\lg a)_B$, функции $\lg F_0(x)$, $u(x)$ и $g(u)$ можно рассчитать непосредственно из уравнений (17-48), (17-64) и (17-66). Однако если точность измерений $a$ меньше, чем точность измерений $b$, то $g$ можно рассчитать, не используя значения $y$. Из уравнений (17-61) и (17-63) следует, что

$$\frac{dg}{d \ln u} = F_0 - 1 - g,$$

откуда [88]

$$g = 1 - \frac{1}{u}\int_0^u F_0\, du. \qquad (17\text{-}75)$$

В системах гидроксокомплексов индия [5] и олова(II) [99] (см. рис. 83) значения $g(u)$, полученные из измерений со стеклянным и с амальгамным электродами, хорошо согласуются.

### Б. Один комплекс $B_QA_P$

Если функцию $g(u)$ анализируют, как описано в разд. 4, А гл. 17, то единственную или преобладающую форму $B_QA_P$ идентифицируют в виде $B(A_{s/}B_s)_L$ и получают ее константу устойчивости [46, 79, 99]. Однако в этом простом случае необязательно применять общую методику, а гораздо быстрее идентифицировать единственную форму и определить ее константу устойчивости непосредственным сравнением экспериментальных данных $\bar{n}(\lg a)_B$, $y(x)$ или $\lg F_0(x)$ с соответствующими нормализованными кривыми.

*Данные* $y$, $x$, и $\lg F_0$, $x$. Если образуется один комплекс, то уравнения (17-62), (17-63) и (17-64) записываются в форме

$$y = \frac{sLg}{1 + (1 + sL)g}, \qquad (17\text{-}76)$$

$$\lg F_0 = \lg [1 + (1 + sL)g], \qquad (17\text{-}77)$$

$$x = \frac{1}{sL}\lg g - \frac{1}{s}\lg \mathfrak{K} + \lg [1 + (1 + sL)g], \qquad (17\text{-}78)$$

где

$$L \lg \mathfrak{K} = \lg K_L = \lg \beta_{QP}. \qquad (17\text{-}79)$$

Если $sL = 1$, то удобна непосредственная нормализация абсциссы [91]

$$\mathbf{x} = x + \frac{1}{s}\lg \mathfrak{K} = \lg g + \lg (1 + 2g). \qquad (17\text{-}80)$$

Целесообразно дальнейшее преобразование нормализованной абсциссы, чтобы кривые $y(\mathbf{x})_{sL}$ для $sL > 1$ проходили через точку $\left(\lg 2, \frac{1}{2}\right)$ [88]. Таким способом на один график можно нанести серию кривых (см. рис. 84). Поэтому нормализованную абсциссу выбирают следующим образом:

$$\mathbf{x} = x + \lg 2 - x_{1/2}, \qquad (17\text{-}81)$$

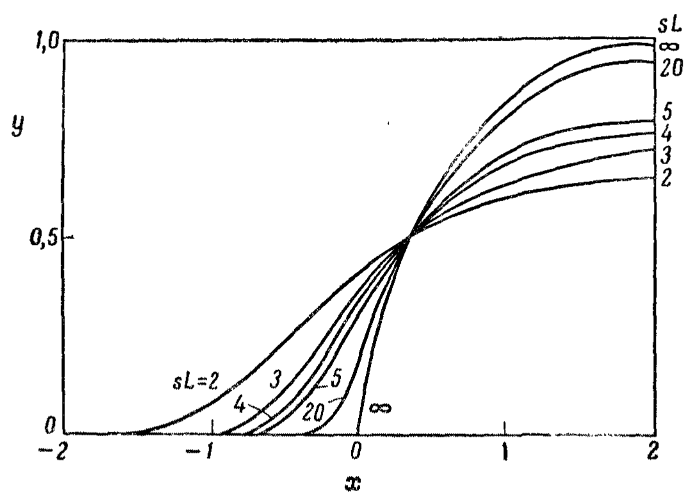



Рис. 84. Нормализованные кривые $y(\mathrm{x})_{sL}$, рассчитанные по уравнениям (17-76) и (17-83) для случая образования одного комплекса $B(A_{st}B_s)_L$ [88].

где $x_{1/2}$ — значение $x$ при $y=\frac{1}{2}$. Уравнение (17-76) преобразуется к виду

$$g=\frac{1}{sL-1},$$

когда $y=\frac{1}{2}$; подстановка этого значения в уравнение (17-78) приводит к выражению

$$x_{1/2}=\lg 2sL-\frac{1}{s}\lg \mathfrak{K}-\frac{1+sL}{sL}\lg(sL-1). \qquad (17\text{-}82)$$

Из уравнений (17-78), (17-81) и (17-82) получают

$$\mathrm{x}=\frac{1}{sL}\lg g+\lg[1+(1+sL)g]-$$
$$-\lg sL+\frac{1+sL}{sL}\lg(sL-1). \qquad (17\text{-}83)$$

Нормализованные кривые $y(\mathrm{x})_{sL}$ для $sL>1$ можно рассчитать, используя уравнения (17-76) и (17-83), и сравнить их с экспериментальными данными $y(x)$, нанесенными в той же шкале. Как форма кривых, так и предельное значение

$$\lim_{x\to\infty} y=\frac{sL}{1+sL} \qquad (17\text{-}84)$$

[ср. уравнение (17-52)] полезны при отыскании точной нормализованной кривой [3, 39, 46, 79, 99]. Если нормализованная кривая имеет такую же форму, как и экспериментальная функция $y(x)$, то $sL$ известно, а искомое значение $L \lg \mathfrak{K}$ можно получить из уравнений (17-82) или (17-78) и (17-83). Нормализованную абсциссу нельзя определить с помощью уравнения (17-83), если $sL=1$, так как в этом случае $x_{1/2}$ был бы равен бесконечности.

Из рис. 84 видно, что форма нормализованных кривых $y(\mathbf{x})_{sL}$ становится менее чувствительной к значениям $sL$, когда $sL$ стремится к бесконечности. Следовательно, для высоких значений $sL$ трудно выделить одну нормализованную кривую той же формы, как и у экспериментальной функции $y(x)$. Если $t$ не целое, то значения $sL$ выбираются таким образом, чтобы $stL$ было целым [80]. Следовательно, состав комплекса не вызывает сомнений, если нецелое значение $t$ точно известно [46]. Однако, поскольку $y$ и $x$ являются функциями $t$, экспериментальные ошибки в функции $y(x)$ могут привести к невозможности определения единственного значения $sL$ [80, 83]. Предельная кривая для $sL=\infty$ соответствует осаждению формы $B_sA_{st}$ при отсутствии растворимых комплексов [12, 80, 88].

Экспериментальные кривые $\lg F_0(x)$ можно сравнить с нормализованными кривыми $\lg F_0(\mathbf{x})_{sL}$ [39, 74, 99]. Хотя последние можно было бы рассчитать по уравнениям (17-77) и (17-80), по-прежнему полезно преобразовать нормализованную абсциссу так, чтобы группу нормализованных кривых совместить при нанесении на график [88]. Так как

$$\lim_{x \to 0} \frac{d \lg F_0}{dx} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{x \to \infty} \frac{d \lg F_0}{dx} = \frac{sL}{1+sL}, \tag{17-85}$$

то при выборе нормализованной абсциссы типа

$$\mathbf{x} = x + \frac{1}{s} \lg \mathfrak{K} + \frac{1}{sL} \lg (1+sL) = \tag{17-86}$$

$$= \frac{1}{sL} \lg g + \lg [1 + (1+sL) g] + \frac{1}{sL} \lg (1+sL) \tag{17-87}$$

асимптоты, определяемые уравнениями (17-85), пересекаются в начале координат, а кривые пересекаются в точке ($\lg 2$, $\lg 2$) (см. рис. 85). Предельная кривая при $sL=\infty$ состоит из двух прямых линий

$$\lg F_0 = 0 \qquad \text{и} \qquad \lg F_0 = \mathbf{x}$$

и соответствует осаждению формы $B_sA_{st}$ (в точке начала координат нормализованных кривых) в отсутствие растворимых комплексов [88]. Если нормализованную кривую, рассчитанную

по уравнениям (17-77) и (17-87), подогнать к экспериментальной функции $\lg F_0(x)$, то можно определить произведение $sL$ и рассчитать величину $L \lg \mathfrak{K}$ по уравнению (17-86) (см. рис. 82).

*Данные* $\bar{n}$, $(\lg a)_B$ *и* $\lg F_0$, $(\lg a)_B$. Преимущества одновременной обработки всех экспериментальных данных методом

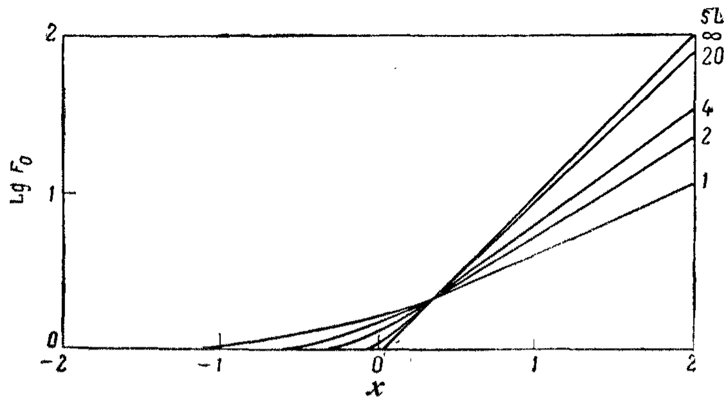



Рис. 85. Нормализованные кривые $\lg F_0(x)_{sL}$, рассчитанные по уравнениям (17-77) и (17-87), для случая образования одного комплекса $B(A_{st}B_s)_L$ [88].

подбора и совмещения кривой в отношении единственной функции $y(x)$ не имеют значения по сравнению с таким недостатком, как необходимость рассмотрения ряда возможных функций $y(x)$, когда $t$ — не целое и его точное значение неизвестно [80, 83]. При этих обстоятельствах индивидуальные функции $\bar{n}(\lg a)_B$ можно сравнить с нормализованными кривыми $\bar{n}(\lg a)_{QP}$ [80]. Для одного комплекса $B_QA_P$ уравнения (17-3) и (17-5) сводятся к следующему виду:

$$B = b + Q\beta_{QP}b^Q a^P = b(1 + \Theta) \qquad (17\text{-}88)$$

и

$$B\bar{n} = P\beta_{QP}b^Q a^P = \frac{P}{Q}b\Theta, \qquad (17\text{-}89)$$

где $\Theta$ — удобная вспомогательная переменная, определяемая выражением

$$\Theta = Q\beta_{QP}b^{Q-1}a^P. \qquad (17\text{-}90)$$

Из уравнений (17-88) и (17-89) получают

$$\bar{n} = \frac{P\Theta}{Q(1 + \Theta)}. \qquad (17\text{-}91)$$

Нормализованная переменная $\mathrm{a}$ определяется выражением

$$\lg \mathrm{a} = \frac{1}{P} \lg Q\beta_{QP} + \frac{Q-1}{P} \lg B + \lg a. \tag{17-92}$$

Комбинируя уравнения (17-88), (17-90) и (17-92), находят

$$\lg \mathrm{a} = \frac{1}{P} \lg \theta + \frac{Q-1}{P} \lg (1+\theta). \tag{17-93}$$

Следовательно, можно рассчитать нормализованные функции $\bar{n}(\lg \mathrm{a})_{QP}$, используя уравнения (17-91) и (17-93).

Значения $P$ и $Q$ определяются из данных $\bar{n}(\lg a)_B$ следующим образом [79, 80, 87]. Комбинируя уравнения (17-88) и (17-89), получают

$$b = \frac{B(P - Q\bar{n})}{P}. \tag{17-94}$$

Исключая $b$ из уравнения (17-88), находят

$$\lg \frac{\bar{n}}{(P - Q\bar{n})^Q} = \lg \beta_{QP} - (Q-1) \lg P + (Q-1) \lg B + P \lg a, \tag{17-95}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}} = \frac{P}{1-Q} \tag{17-96}$$

[ср. уравнения (17-47) и (17-51)] и

$$\lim_{a \to 0} \left(\frac{\partial \lg \bar{n}}{\partial \lg a}\right)_B = P. \tag{17-97}$$

Кроме того, из уравнения (17-91) [ср. уравнение (17-84)] следует, что

$$\lim_{a \to \infty} \bar{n} = \frac{P}{Q}. \tag{17-98}$$

Альтернативно, с другой стороны, возможные значения $P$ и $Q$ можно получить из функций $y(x)$, как описано выше.

Когда нормализованная кривая $\bar{n}(\lg \mathrm{a})_{QP}$ подобрана и совмещена с экспериментальными кривыми $\bar{n}(\lg a)_B$, то значение $\beta_{QP}$ получают из уравнения (17-92). При низких значениях $\bar{n}$ наклоны нормализованных кривых определяются преимущественно параметром $P$ [41]. Этот метод был использован для идентификации ионов $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ [80], $HV_2O_7^{3-}$ [11] и $Mo_7O_{24}^{6-}$ [83] и для определения их констант устойчивости.

Значение $\beta_{QP}$ можно получить также из линейной зависимости $\lg[\bar{n}/(P - Q\bar{n})^Q]$ от $[(Q-1) \lg B + P \lg a]$ [ср. уравнение

(17-95) [79]. Если используются точные значения $P$ и $Q$, то все данные ложатся на прямую линию с наклоном, равным единице, и пересечением с осью ординат в точке $[\lg \beta_{QP} - (Q-1)\lg P]$ (см. рис. 86). Уравнение (17-95) можно решить непосредственно относительно $\beta_{QP}$ [46].

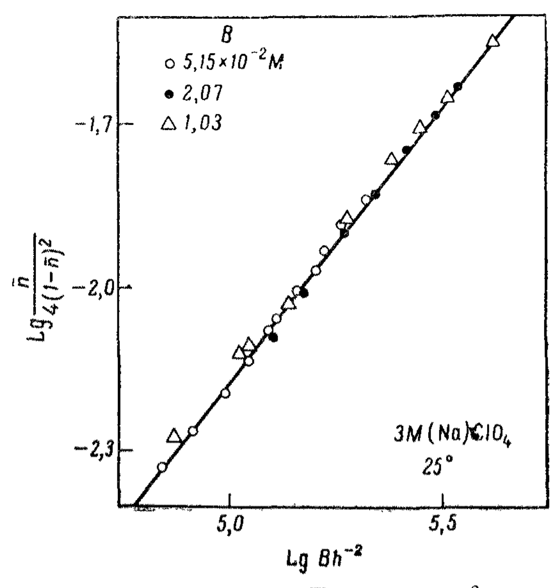



Рис. 86. Зависимость $\lg[\bar{n}/4(1-\bar{n})^2]$ от $\lg Bh^{-2}$ для гидролиза иона $VO^{2+}$ [79]. Прямая линия, рассчитанная по уравнению (17-95) при $Q = P = 2$, имеет наклон, равный единице, и соответствует $\lg \varkappa_{22} = -6{,}88$.

Данные $\lg F_0$, $(\lg a)_B$ можно обработать аналогично, используя методы подбора и совмещения кривых, методы линейных зависимостей или прямого расчета. Например, нормализованные кривые $\lg F_0(\lg a)_{QP}$ можно рассчитать по уравнениям (17-88) и (17-93). Значения $P$ и $Q$ можно получить из соотношений

$$\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{F_0} = \frac{P}{1-Q} \qquad (17\text{-}99)$$

[ср. уравнения (17-51) и (17-53)] и

$$\lim_{a\to\infty}\left(\frac{\partial \lg F_0}{\partial \lg a}\right)_B = \frac{P}{Q}, \qquad (17\text{-}100)$$

которые получаются из уравнения (17-88) [74, 87]. Отношение $P/Q$ проверяется по уравнению (17-14). Обработка данных $\lg F_0(\lg a)_B$ более предпочтительна, чем данных $\lg F_0$, $x$, если значение $P/(1-Q)$ не является целым и, следовательно, если значение $x$ не определено точно [74].

## В. Серия комплексов $B(A_{st}B_s)_l$

Если среднее число $\bar{l}$ звеньев в комплексе не равно единице, то следует определить ряд констант равновесия $K_l$. Так как точность экспериментальных данных, вероятно, не позволяет определить более двух или трех независимых параметров (см. гл. 17, разд. 4, А), то обычно необходимо внести упрощающие предположения и получить приближенное описание системы. Удобно предположить, что $l$ принимает ряд целых значений от единицы до бесконечности и им соответствуют последовательные константы равновесия. Можно было бы ожидать, что отношение последовательных констант равновесия для реакций

$$B(A_{st}B_s)_l + stA + sB \rightleftarrows B(A_{st}B_s)_{l+1} \tag{17-101}$$

приближенно не зависит от $l$ для значений $l>0$ и что это имеет место для всех комплексов, за исключением первого. Силлен [31, 88] предположил, что ступенчатая константа равновесия для реакции (17-101) равна

$$\mathfrak{K} = \frac{K_{l+1}}{K_l} \tag{17-102}$$

и что полная константа равновесия для реакции (17-54) связана с двумя параметрами $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$ соотношением

$$K_l = \mathfrak{K}_0\mathfrak{K}^l. \tag{17-103}$$

Эта гипотеза оказалась полезной при описании полиядерных гидролитических равновесий; она будет подробно рассмотрена в настоящей книге. Другие простые гипотезы были рассмотрены Конником и Рисом [21] и также Силленом [88]. Всегда разумно сравнить данные с теоретическими кривыми, рассчитанными для нескольких гипотез, если сложную систему можно описать различными способами [2, 6, 21, 36, 39]. Два параметра $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$ удобно находить методом подбора и совмещения кривых.

*Данные $y$, $x$.* Нормализованные кривые $y(\mathbf{x})_{s\mathfrak{K}_0}$ можно рассчитать, предполагая, что уравнение (17-103) справедливо. Как и в разд. 4, Б гл. 17, удобно построить все кривые проходящими через

одну точку ($\lg 2$, $1/2$). Из уравнений (17-58) и (17-103) получают

$$g = \mathfrak{K}_0 \sum_1^\infty \mathfrak{K}^l u^{ls} = \mathfrak{K}_0 \sum_1^\infty \mathfrak{u}^l = \frac{\mathfrak{K}_0 \mathfrak{u}}{1-\mathfrak{u}}, \tag{17-104}$$

где

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{K} u^s < 1. \tag{17-105}$$

Следовательно [80],

$$ug' = \frac{s\mathfrak{K}_0 \mathfrak{u}}{(1-\mathfrak{u})^2}. \tag{17-106}$$

Подставляя уравнения (17-104) и (17-106) в (17-62), получают

$$y = \frac{s\mathfrak{K}_0 \mathfrak{u}}{(1-\mathfrak{u})^2 + \mathfrak{K}_0 \mathfrak{u}(1+s-\mathfrak{u})}. \tag{17-107}$$

Из уравнений (17-64), (17-81), (17-104), (17-105) и (17-106) находят, что

$$\mathbf{x} = x + \lg 2 - x_{1/2} = \frac{1}{s} \lg \mathfrak{u} + \lg [(1-\mathfrak{u})^2 + \mathfrak{K}_0 \mathfrak{u}(1+s-\mathfrak{u})] -$$

$$- 2 \lg (1-\mathfrak{u}) - \lg s\mathfrak{K}_0 - \left(1+\frac{1}{s}\right) \lg \mathfrak{u}_{1/2} + 2 \lg (1-\mathfrak{u}_{1/2}), \tag{17-108}$$

где

$$\mathbf{x}_{1/2} = \lg 2s\mathfrak{K}_0 - \frac{1}{s} \lg \mathfrak{K} + \left(1+\frac{1}{s}\right) \lg \mathfrak{u}_{1/2} - 2 \lg (1-\mathfrak{u}_{1/2}). \tag{17-109}$$

Значение $\mathfrak{u}_{1/2}$ определяется из уравнения (17-107) при $y$, равном $1/2$.

Следовательно, значение $\lg\mathfrak{K}$ рассчитывается из уравнения (17-109), если нормализованная кривая $y(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$ имеет такую же форму, как и экспериментальная функция $y(x)$, и, следовательно, таким способом находят значение $\mathfrak{K}_0$ [2, 5, 36]. На рис. 87 показана группа кривых $y(\mathbf{x})_{1,\,\mathfrak{K}_0}$. Когда $\mathfrak{K}_0$ стремится к нулю, то нормализованные кривые для всех значений $s$ стремятся к предельной кривой, рассчитанной в предположении, что происходит осаждение в отсутствие комплексообразования. Когда $\mathfrak{K}_0$ стремится к бесконечности, каждая группа кривых $y(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$ стремится к предельной функции $y(\mathbf{x})_{sL}$, рассчитанной в предположении, что существует один комплекс (см. гл. 17, разд. 4, Б) [80, 88].

Когда несомненно, это экспериментальная кривая $y(x)$ совпадает с данной группой нормализованных кривых $y(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$, то значения параметров $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$ наиболее легко и точно можно получить методом полосок проекций, предложенным Ф. Россотти, Х. Россотти и Силленом [81]. Функции $(1/s)\lg\mathfrak{K}_0(\mathbf{x})_{s,\,y}$

рассчитывают для данного значения $s$ и подходящих значений $y$, используя уравнение, которое получается после исключения $\mathbf{u}$ и $\mathbf{u}_{1/2}$ из уравнений (17-107) и (17-108). Если $s=1$, то это соотношение имеет вид [88]

$$\mathfrak{K}_0 = \frac{y\,[1-10^{\mathbf{x}}(1-y)]^2}{10^{\mathbf{x}}(1-2y)^2}. \qquad (17\text{-}110)$$

Полоску проекции $(x)_y$ экспериментальных данных $y(x)$ получают, как описано в разд. 2, Г гл. 5 для данных $\bar{n}$, $\lg a$. Полоски

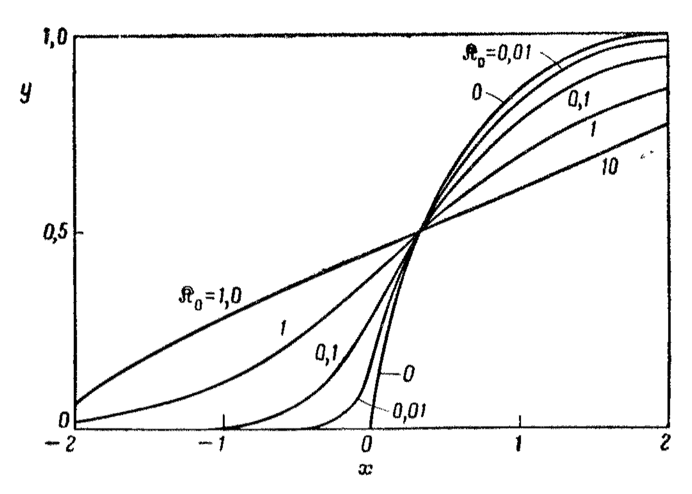



Рис. 87. Нормализованные кривые $y(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$ для комплексов ядро — звенья, рассчитанные по уравнениям (17-107) и (17-108) при $s=1$ [88].

наносят на нормализованные кривые $\frac{1}{s}\cdot\lg\mathfrak{K}_0(\mathbf{x})_{s,\,y}$ параллельно оси $\mathbf{x}$ и перемещают их так, чтобы получить наилучшее совпадение для выбранных значений $y$ (см. рис. 88). Значения параметров $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$ и их максимальные ошибки находят, как описано в разд. 2, Г гл. 5.

*Данные* $\lg F_0$, $x$. Экспериментальные данные $\lg F_0$, $x$ можно также сравнить с нормализованными кривыми $\lg F_0(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$. Для гипотезы, описываемой уравнением (17-103), комбинация уравнений (17-63), (17-104) и (17-106) приводит к соотношению

$$\lg F_0 = \lg\,[(1-\mathbf{u})^2 + \mathfrak{K}_0\mathbf{u}\,(1+s-\mathbf{u}] - 2\lg(1-\mathbf{u}). \qquad (17\text{-}111)$$

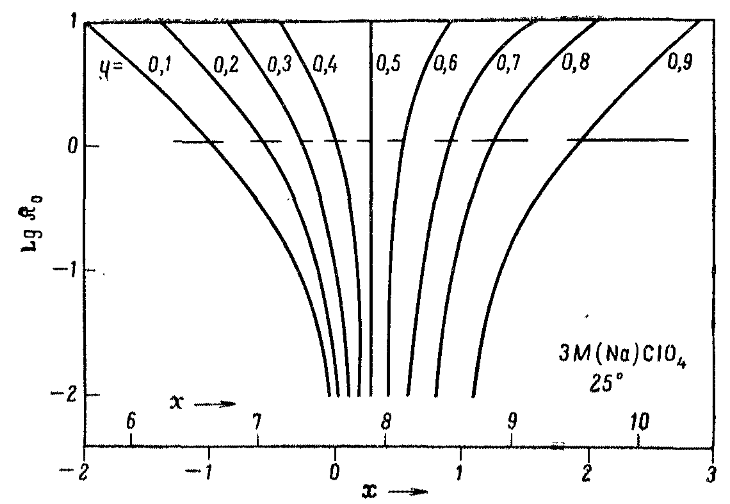



Рис. 88. Полоски проекций кривой $y(x)$ для гидролиза тория, нанесенные на нормализованные кривые $\lg \mathfrak{K}_0(\mathbf{x})_y$, рассчитанные по уравнению (17-110), в положении, соответствующем значениям $\lg \mathfrak{K}_0 = 0{,}06$ и $\lg \mathfrak{K} = -7{,}53$ [81].

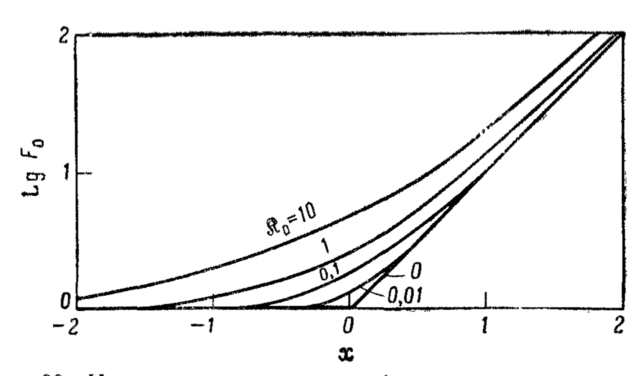



Рис. 89. Нормализованные кривые $\lg F_0(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$, рассчитанные по уравнениям (17-111) и (17-113) при $s = 1$, для комплексов типа ядро — звенья [88].

Из уравнений (17-64), (17-105) и (17-111) получают

$$x = \frac{1}{s}\lg \mathbf{u} - \frac{1}{s}\lg \mathfrak{K} + \lg[(1-\mathbf{u})^2 + \mathfrak{K}_0\mathbf{u}(1+s-\mathbf{u})] - 2\lg(1-\mathbf{u}). \quad (17\text{-}112)$$

Абсциссу можно нормализовать следующим образом:

$$\mathbf{x} = x + \frac{1}{s}\lg \mathfrak{K} = \frac{1}{s}\lg \mathbf{u} + \lg[(1-\mathbf{u})^2 + \mathfrak{K}_0\mathbf{u}(1+s-\mathbf{u})] - 2\lg(1-\mathbf{u}). \quad (17\text{-}113)$$

Нормализованные кривые $\lg F_0(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$ рассчитывают по уравнениям (17-111) и (17-113). Эти функции не пересекаются и имеют асимптоты

$$\lg F_0 = 0 \qquad \text{и} \qquad \lg F_0 = \mathbf{x},$$

которые образуют предельную кривую для $\mathfrak{K}_0=0$ (см. рис. 89) [88]. Если найдена нормализованная кривая и экспериментальная функция $\lg F_0(x)$, имеющие одинаковую форму и, следовательно, одинаковое значение $\mathfrak{K}_0$, то значение $\lg \mathfrak{K}$ можно рассчитать по уравнению (17-113) [5, 74].

Как и прежде, если твердо установлено, что экспериментальная кривая $\lg F_0(x)$ совпадает с семейством кривых $\lg F_0(\mathbf{x})_{s,\,\mathfrak{K}_0}$ для данного значения $s$, то параметры $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$ быстрее всего и наиболее точно можно найти методом полосок проекций [81]. Нормализованные кривые $(1/s)\lg \mathfrak{K}_0(\mathbf{x})_{s,\,\lg F_0}$ рассчитываются для данного значения $s$ и для ряда подходящих значений $\lg F_0$ с помощью уравнения, которое получается после исключения $\mathbf{u}$ из уравнений (17-111) и (17-113); например, если $s=1$, то

$$\mathbf{x} = \lg F_0 + \lg\left[1 - \left(\frac{\mathfrak{K}_0}{F_0 - 1 + \mathfrak{K}_0}\right)^{1/2}\right].$$

Получают полоски проекций $(\mathbf{x})_{\lg F_0}$ и используют их, как описано выше.

## 5. КОМПЛЕКСЫ $B_qA_p$ И $B_qA_{Nq}$

Некоторые группы комплексов, которые формально можно отнести к типу ядро — звенья, поддаются более простой обработке. Например, серии комплексов $B_qA_P$ (где $q$ — переменная, а $P$ — постоянная), к которым относятся ионы $Ag_qI^{(q-1)+}$ [4а, 56]. Сюда же относятся поликислоты одинакового заряда, если B — недиссоциированный мономер и A — гидроксильный ион.

В этом частном случае уравнения (17-3) и (17-5) можно привести к виду

$$\frac{B-b}{a^P}=\sum_1^Q q\beta_{qP}b^q \quad (17\text{-}114)$$

и

$$\frac{B\bar{n}}{Pa^P}=\sum_1^Q \beta_{qP}b^q. \quad (17\text{-}115)$$

Если в распоряжении имеются данные $B$, $A$, $b$, $a$, то константы устойчивости можно получить из уравнения (17-114), используя методы, изложенные в гл. 5. Однако когда располагают только данными $B$, $A$, $a$, то рассчитывают левую часть уравнения (17-115) и решают степенной ряд, если $b$ можно найти с помощью методов, приведенных в разд. 1, Б гл. 17. Другой метод расчета $b$ предложен Силленом [91]. Из уравнений (17-114) и (17-115) следует, что $\bar{n}$ стремится к пределу

$$\lim_{B\to\infty}(\bar{n})_b=\bar{n}_{\lim}=\frac{P\sum_1^Q \beta_{qP}b^q}{\sum_1^Q q\beta_{qP}b^q}, \quad (17\text{-}116)$$

если $B$ увеличивается при постоянном значении $b$. Перемножая уравнения (17-114) и (17-116) и комбинируя с уравнением (17-115), получают

$$\bar{n}=\bar{n}_{\lim}-\frac{b\bar{n}_{\lim}}{B}, \quad (17\text{-}117)$$

где $\bar{n}_{\lim}$ и $b\bar{n}_{\lim}$ являются только функциями $b$. Значения $b$ можно получить, используя вспомогательную диаграмму $\bar{n}(B\bar{n}/Pa^P)_B$. Так как $b$ постоянно, если постоянно $B\bar{n}/Pa^P$ [см. уравнение (17-115)], то можно найти наборы значений $\bar{n}(B)_b$. Строят соответствующие зависимости в форме $\bar{n}(1/B)_b$, которые линейны, когда комплексы имеют состав $B_qA_P$. Из каждой такой зависимости можно получить значение $b$, используя уравнение (17-117).

Если наряду с серией $B_qA_P$ образуются комплексы $B_q$, то

$$B=\sum_1^Q q\beta_{q0}b^q+a^P\sum_1^Q q\beta_{qP}b^q=\phi_0+\phi_1a^P, \quad (17\text{-}118)$$

где $\phi_0$ и $\phi_1$ являются функциями $b$. Следовательно, $\phi_0$ и $\phi_1$ можно получить из пересечения с осью ординат и из наклона

графиков линейных зависимостей $B(a^p)_b$. До тех пор пока уравнение (17-115) справедливо, $b$ будет постоянным, если $B\bar{n}/Pa^p$ постоянно, и можно построить график зависимости $B$ от $a^p$ при нескольких постоянных значениях $b$, которые нельзя определить экспериментально. Однако из уравнений (17-115) и (17-118) следует, что

$$\ln b = \int \frac{1}{\dot{\phi}_1} d \frac{B\bar{n}}{Pa^P} + \text{const.} \tag{17-119}$$

Следовательно, по уравнению (17-119) можно рассчитать соответствующие значения $b$, если для некоторых растворов $b$ известно, например, если система моноядерная. С другой стороны, $b$ можно определить с помощью методов, изложенных в разд. 1, Б гл. 17. Когда функции $\phi_0(b)$ и $\phi_1(b)$ определены, можно найти константы устойчивости [62].

Данные измерений в системах комплексов $B_qA_{Nq}$, где $N$ — постоянное и целое число, обрабатываются легко. Можно ожидать сосуществования этих форм [87], так как

$$\lim_{a \to \infty} \bar{n} = -\lim_{\bar{n} \to 0} \left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}B} = N$$

и

$$\lim_{a \to 0} \bar{n} = \lim_{\bar{n} \to N} \left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg a}\right)_{\bar{n}B} = 0$$

(ср. гл. 17, разд. 4). В этом случае уравнения (17-3) и (17-5) принимают следующий вид:

$$B = b + \sum_1^Q q\beta_{q,Nq} b^q a^{Nq} \tag{17-120}$$

и

$$B\bar{n} = N \sum_1^Q q\beta_{q,Nq} b^q a^{Nq}, \tag{17-121}$$

откуда следует

$$b = \frac{B(N - \bar{n})}{N}. \tag{17-122}$$

Подстановка уравнения (17-122) в (17-121) приводит к выражению

$$\frac{B\bar{n}}{N} = \sum_1^Q q\beta_{q,Nq} \left[\frac{B(N - \bar{n})\, a^N}{N}\right]^q. \tag{17-123}$$

Следовательно, $B\bar{n}/N$ является функцией $B(N-\bar{n})a^N/N$, если комплексы действительно имеют состав $B_qA_{Nq}$, и константы устойчивости $\beta_{q,\,Nq}$ можно получить из уравнения (17-123) с помощью методов, описанных в гл. 5 или 16 [25, 98].

## 6. СИСТЕМЫ С ТОЧКОЙ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ

Михаэлис и сотрудники [65, 66] заметили, что при равновесии между формами B, BA, $BA_2$ и $B_2A_2$ (где B — хинон, A — электрон) функции, аналогичные $\bar{n}(\lg a)_B$, пересекаются в точке $\bar{n}=1$, где $\bar{n}_1=\bar{n}_2$. Из уравнений (17-25), (17-26), (17-27) и (17-28) следует, что

$$\bar{n}=\frac{\sum_1^Q Bq\bar{n}_q}{\sum_1^Q B_q}=\frac{\sum_1^Q qb^q\mathfrak{f}_q\bar{n}_q}{\sum_1^Q qb^q\mathfrak{f}_q}, \qquad (17\text{-}124)$$

где члены $\mathfrak{f}_q$ и $\bar{n}_q$ являются функциями $a$. Если все кривые $\bar{n}(\lg a)_B$ пересекаются в одной точке ($\bar{n}^*$, $a^*$), то $\bar{n}$ не должно зависеть от $b$ в этой точке. Если $q$ имеет только два значения $Q$ и $Q'$, то из уравнения (17-124) следует, что будет существовать точка пересечения при

$$\bar{n}^*=\bar{n}_Q=\bar{n}_{Q'}.$$

Однако если $q$ может принимать более двух значений, то крайне невероятно, чтобы все функции $\bar{n}(\lg a)_B$ пересекались точно в одной точке. Тем не менее Бие [14] подчеркнул, что точки, в которых различные кривые $\bar{n}(\lg a)_B$ пересекаются друг с другом, по-видимому, лежат в такой узкой области $a$, что экспериментально она выглядит как одна точка. Бие [14] и Суше [94] показали также, что знак производной $(\partial\bar{n}/\partial \lg B)_a$ будет изменяться на обратный в точке ($\bar{n}^*$, $a^*$). Следовательно, должен существовать экстремум $\bar{r}$ [см. уравнение (17-22)], который обычно является минимумом, соответствующим максимуму степени конденсации [91].

Точки пересечения были обнаружены в функциях $\bar{n}(\lg a)_B$ для некоторых поликислот, например германатов, ванадатов [16, 17], боратов [43] (см. рис. 90) и для ряда карбоновых кислот [62]. Карпени предположил [16, 17], что существование точки пересечения означает равновесие только между двумя полиядерными формами, а не равновесие между двумя формами различной степени конденсации [14, 94]. Согласно этому, он

назвал точку ($\bar{n}^*$, $a^*$) *изогидрической* по аналогии с изобестической точкой (см. гл. 13, разд. 1, Б). По этой номенклатуре кажущаяся точка пересечения, в которой сосуществуют формы

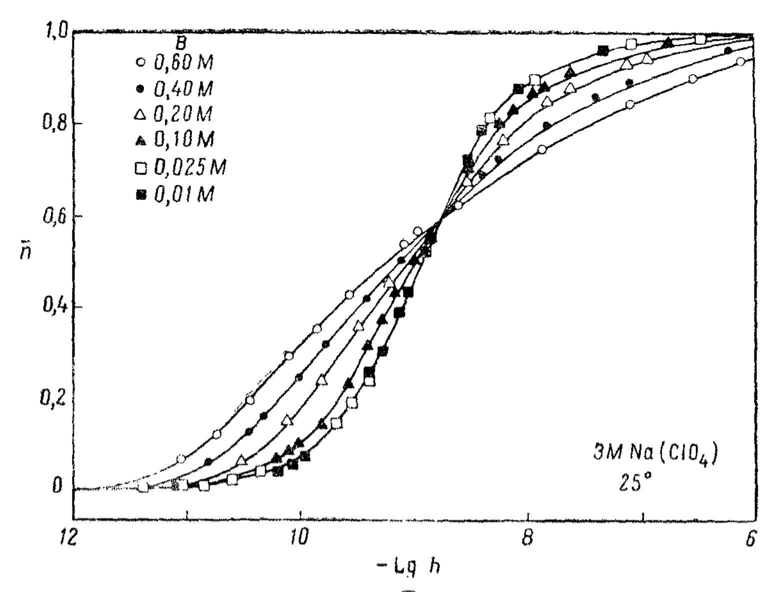



Рис. 90. Пересечение кривых $\bar{n}(\lg h)_B$ в точке (0,60; —8,80) для конденсации боратов [43].

более чем двух степеней конденсации, называется *псевдоизогидрической* [14, 94]. Псевдоизогидрическая точка найдена в системе ацетат-ион — ион водорода в 50%-ном водном растворе диоксана [62].

Если $b$ нельзя пренебречь в исследованной концентрационной области, то одно из двух значений $q$ в системе с точкой пересечения должно быть равно единице и моноядерная и $Q$-ядерная формы $BA_n$ и $B_QA_p$ находятся в равновесии [43, 62]. Существование моноядерных форм часто можно обнаружить потому, что $\bar{n}(\lg a)_B$ не зависит от $B$ ниже некоторого предельного значения $B$. Константы устойчивости моноядерных форм можно получить из предельной функции $\bar{n}_1(\lg a)$ с помощью методов, описанных в гл. 5.

Если одна полиядерная форма $B_QA_P$ сосуществует с моноядерной формой, то

$$\bar{n}^* = \bar{n}_Q = \frac{P}{Q}$$

и комплекс $B_QA_P$ легко идентифицировать [43, 65, 66]. Однако если две $Q$-ядерные формы $B_QA_p$ и $B_QA_{p'}$ сосуществуют с моноядерной формой, то

$$\frac{p}{Q} \leqslant \bar{n}^* \leqslant \frac{p'}{Q}$$

и точное значение $\bar{n}$ будет зависеть от относительных устойчивостей двух форм [62]. В общем случае самой разумной методикой является расчет значений $\bar{q}_\pi$ и $\bar{p}_\pi$ по уравнениям (17-32) и (17-33) и попытка идентифицировать формы из этих значений [43, 62]. Значения $\bar{q}_\pi$ будут равны $Q$, если точка пересечения истинная, но будут изменяться, если точка пересечения только кажущаяся.

*Нормализованные кривые* $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$. Состав и константы устойчивости комплексов можно определить методом Силлена [90], сравнивая экспериментальные данные $\lg B$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ с нормализованными кривыми при условии, что сосуществует не более трех комплексов, образующихся между B и A. Нормализованные кривые необходимо рассчитывать для всех возможных комбинаций форм, которые могут присутствовать в системе, состав которой предполагается на основании значений $\bar{n}^*$, $\bar{q}_\pi$ и $\bar{p}_\pi$.

Для системы, в которой образуются два моноядерных комплекса BA, $BA_2$ и один полиядерный комплекс $B_QA_P$, справедливо следующее:

$$B = b + \beta_{11}ba + \beta_{12}ba^2 + Q\beta_{QP}b^Qa^P$$

и

$$B\bar{n} = \beta_{11}ba + 2\beta_{12}ba^2 + P\beta_{QP}b^Qa^P.$$

Эти выражения можно нормализовать [42, 90] таким образом, что

$$\mathbf{B} = \mathbf{b} + \mathbf{ba} + R\mathbf{ba}^2 + Q\mathbf{b}^Q\mathbf{a}^P, \qquad (17\text{-}125)$$

$$\mathbf{B}\bar{n} = \mathbf{ba} + 2R\mathbf{ba}^2 + P\mathbf{b}^Q\mathbf{a}^P, \qquad (17\text{-}126)$$

где

$$\lg \mathbf{a} = \lg \beta_{11} + \lg a, \qquad (17\text{-}127)$$

$$\lg R = \lg \beta_{12} - 2\lg \beta_{11} \qquad (17\text{-}128)$$

и

$$\lg \mathbf{B} - \lg B = \lg \mathbf{b} - \lg b = \frac{1}{Q-1}(\lg \beta_{QP} - P\lg \beta_{11}). \qquad (17\text{-}129)$$

Нормализованную переменную $\mathbf{b}$ можно исключить из уравнений (17-125) и (17-126); тогда получается соотношение

$$(Q-1)\lg \mathbf{B} = \lg[\bar{n}(1 + \mathbf{a} + R\mathbf{a}^2) - (\mathbf{a} + 2R\mathbf{a}^2)] - Q\lg(P - Q\bar{n}) +$$
$$+ (Q-1)\lg[P + (P-Q)\mathbf{a} + (P-2Q)R\mathbf{a}^2] - P\lg \mathbf{a}, \qquad (17\text{-}130)$$

из которого можно рассчитать нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ для ожидаемых комбинаций $P$ и $Q$ и для удобных значений $\bar{n}$. Параметр $R$, который определяется уравнением (17-128), известен, если найдены независимо значения $\beta_{11}$ и $\beta_{12}$. В противном случае нормализованные кривые должны быть рассчитаны для различных значений $R$. Экспериментальную

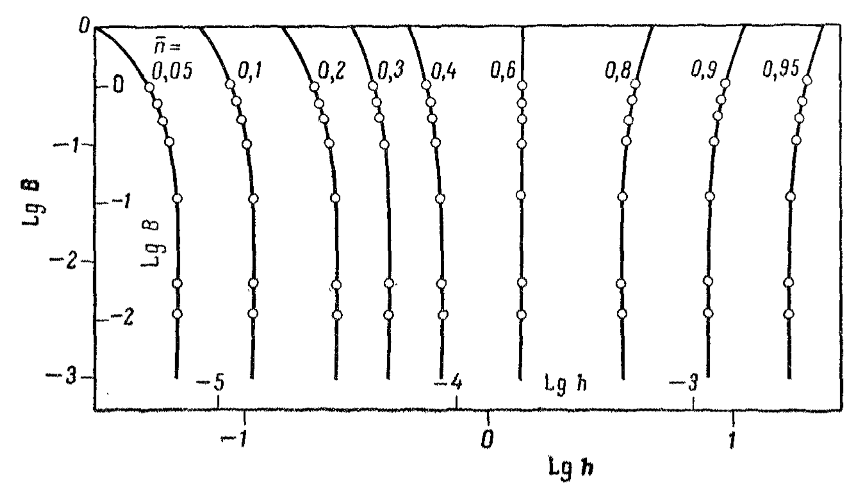



Рис. 91. Данные $\lg B$, $(\lg h)_{\bar{n}}$ для системы протон — формиат в $3M$ $NaClO_4$ при 25°, нанесенные на нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{h})_{\bar{n}, R}$ [расчет по уравнению (17-136) при $R = 0,18$] в положение, соответствующее $\lg \beta_{11} = 3,90$ и $\lg \beta_{21} = 3,40$ [62].

функцию $\lg B(\lg a)_{\bar{n}}$ можно получить интерполяцией кривых $\bar{n}(\lg a)_B$. В этой диаграмме линии, соответствующие точке пересечения, должны быть параллельны ординате, а кривые для других значений $\bar{n}$ расходятся от этой линии (см. рис. 91). При наилучшем совпадении получают константы устойчивости, используя уравнения (17-127), (17-128) и (17-129). Максимальная ошибка находится из максимально допустимого смещения нормализованной и экспериментальной кривых параллельно ординате и абсциссе и максимально допустимого изменения параметра $R$. Эта обработка экспериментальных данных подтвердила, например, существование формы $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ [42] и отсутствие формы $HB_5O_9^{2-}$ [43].

Оказалось, что формы B, A, и BA сосуществуют с карбоксилатными димерами $B_2A$ и $B_2A_2$ в ряде систем жирных кислот

[62]. В этом случае

$$B = b + \beta_{11}ba + 2\beta_{21}b^2a + 2\beta_{22}b^2a^2$$

и

$$B\bar{n} = \beta_{11}ba + \beta_{21}b^2a + 2\beta_{22}b^2a^2,$$

что можно привести к нормализованному виду

$$\mathbf{B} = \mathbf{b} + \mathbf{ba} + 2\mathbf{b}^2\mathbf{a} + 2R\mathbf{b}^2\mathbf{a}^2 \qquad (17\text{-}131)$$

и

$$\mathbf{B}\bar{n} = \mathbf{ba} + \mathbf{b}^2\mathbf{a} + 2R\mathbf{b}^2\mathbf{a}^2, \qquad (17\text{-}132)$$

где

$$\lg \mathbf{a} = \lg \beta_{11} + \lg a, \qquad (17\text{-}133)$$

$$\lg \mathbf{B} - \lg B = \lg \mathbf{b} - \lg b = \lg \beta_{21} - \lg \beta_{11} \qquad (17\text{-}134)$$

и

$$\lg R = \lg \beta_{22} - \lg \beta_{11} - \lg \beta_{21}. \qquad (17\text{-}135)$$

Исключение $\mathbf{b}$ из уравнений (17-131) и (17-132) приводит к выражению

$$\mathbf{B} = \frac{[\mathbf{a} - (1 + \mathbf{a})\bar{n}]\,[\mathbf{a}(1 - 2R) - 1]}{\mathbf{a}\,[2\bar{n}(1 + R\mathbf{a}) - (1 + 2R\mathbf{a})]}, \qquad (17\text{-}136)$$

которое можно использовать для расчета нормализованных кривых $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n},\,R}$ (см. рис. 91). В этом случае значение $R$ рассчитывается из $\bar{n}^*$. Комбинируя уравнения (17-26), (17-28), (17-131) и (17-132), находят

$$\bar{n}_1 = \frac{\mathbf{a}}{1 + \mathbf{a}} \quad \text{и} \quad \bar{n}_2 = \frac{1 + 2R\mathbf{a}}{2(1 + R\mathbf{a})}. \qquad (17\text{-}137)$$

Если $\bar{n}^* = \bar{n}_1 = \bar{n}_2$, то преобразование уравнений (17-137) приводит к выражению

$$R = \frac{2\bar{n}^* - 1}{2\bar{n}^*}. \qquad (17\text{-}138)$$

Если $\bar{n}^*$ не точно известно, то необходимо рассчитать нормализованные кривые для ряда значений $R$. При наилучшем совпадении кривых находятся константы устойчивости из уравнений (17-133), (17-134) и (17-135). Аналогичные уравнения даны для ряда других комбинаций форм [43, 80].

Такое же рассмотрение можно применить, если сосуществуют три комплекса различной степени конденсации, т. е. если точка пересечения кажущаяся. Можно вывести уравнения нормализованных функций, аналогичные уравнениям (17-125) и (17-126) или уравнениям (17-131) и (17-132), и обработать их,

как описано выше. Однако так как эти уравнения содержат **b** в третьей степени, то исключение **b** для получения точного уравнения при расчете нормализованных функций $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ будет теперь более трудным. Можно рассмотреть два альтернативных подхода [46, 90, 99] к системам, в которых образуются комплексы BA, $B_2A$ и $B_3A_2$ [62]. Для этих систем справедливы соотношения

$$B = b + \beta_{11}ba + 2\beta_{21}b^2a + 3\beta_{32}b^3a^2$$

и

$$B\bar{n} = \beta_{11}ba + \beta_{21}b^2a + 2\beta_{32}b^3a^2,$$

которые можно нормализовать следующим образом:

$$\mathbf{B} = \mathbf{b} + \mathbf{Ba} + 2\mathbf{b}^2\mathbf{a} + 3R\mathbf{b}^3\mathbf{a}^2 \qquad (17\text{-}139)$$

и

$$\mathbf{B}\bar{n} = \mathbf{ba} + \mathbf{b}^2\mathbf{a} + 2R\mathbf{b}^3\mathbf{a}^2. \qquad (17\text{-}140)$$

Исключение **B** из уравнений (17-139) и (17-140) приводит к квадратному уравнению

$$(3\bar{n} - 2)\, R\mathbf{b}^2\mathbf{a}^2 + 2\mathbf{ba}\bar{n} + (1 + \mathbf{a})\,\bar{n} - \mathbf{a} = 0, \qquad (17\text{-}141)$$

которое можно решить относительно **b** после подстановки соответствующих численных значений **a**, $\bar{n}$ и $R$. Затем можно рассчитать функции $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ из уравнения (17-139). С другой стороны, можно исключить $R$ из уравнений (17-139) и (17-140), чтобы получить соотношение

$$\mathbf{B}\,(2 - 3\bar{n}) = 2\mathbf{b} - \mathbf{ba} + \mathbf{b}^2\mathbf{a}, \qquad (17\text{-}142)$$

из которого можно рассчитать $\lg \mathbf{B}(2-3\bar{n})$ как функцию от $\lg \mathbf{b}$ для ряда значений **a**. Из уравнений (17-139) и (17-142) получают

$$\bar{n} = \frac{2}{3} - \frac{2 - \mathbf{a} + \mathbf{ba}}{3\,(1 + \mathbf{a} + 2\mathbf{ba} + 3R\mathbf{b}^2\mathbf{a}^2)},$$

откуда рассчитывают вспомогательные функции $\bar{n}(\lg \mathbf{b})_{\mathbf{a}, R}$. Искомые нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ можно построить, находя соответствующие значения переменных из вспомогательных диаграмм.

Если сосуществует более трех комплексов, то строят нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ для сравнения с экспериментальными данными $\lg B$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ в ограниченных областях значений $B$ или $\bar{n}$, в которых присутствуют только три комплекса. С другой стороны, если оказывается возможным вычесть моноядерные члены (см. гл. 17, разд. 1, В), то анализируют данные $\lg B_{\text{л}}$, $(\lg a)_{\bar{n}_{\text{л}}}$. Если некоторые из констант устойчивости

известны, по крайней мере приближенно, то можно подыскать ряд методов для определения остальных констант устойчивости, особенно когда известны $b$ и $a$.

*Нормализованные кривые* $\lg \mathbf{B}\,(\lg \bar{\mathbf{n}})_Q$. В некоторых случаях функцию $\bar{n}_Q(\lg a)$ можно получить из экспериментальных данных $\bar{n}, (\lg a)_B$ для моноядерных и $Q$-ядерных систем, в которых

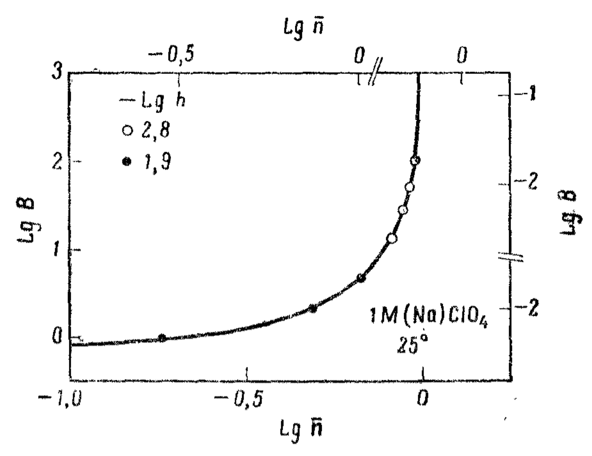



Рис. 92. Зависимость $\lg B$ от $\lg \bar{n}$ при двух значениях $\lg h$ (система протон — ванадат и $\bar{n}_1 = 0$), нанесенная на нормализованную кривую $\lg \mathbf{B}\,(\lg \bar{\mathbf{n}})_Q$, рассчитанную по уравнению (17-143) при $Q = 10$ [80].

сосуществует более трех комплексов при условии, что значения $\bar{n}$ и $\bar{n}_1$ точно известны [91]. Определение констант устойчивости форм $B_QA_p$ производится затем с помощью методов, изложенных в разд. 3 гл. 17. Исключая $b$ из уравнения (17-34) и (17-35), получают уравнение

$$\lg B + \frac{1}{Q-1}\lg Q\frac{f_Q}{f_1^Q} = \frac{1}{Q-1}\lg\frac{\bar{n}_1-\bar{n}}{\bar{n}_1-\bar{n}_Q} - \frac{Q}{Q-1}\lg\frac{\bar{n}-\bar{n}_Q}{\bar{n}_1-\bar{n}_Q},$$

которое нормализуют следующим образом:

$$\lg \mathbf{B} = \frac{1}{Q-1}\lg \bar{\mathbf{n}} - \frac{Q}{Q-1}\lg(1-\bar{\mathbf{n}}), \qquad (17\text{-}143)$$

где

$$\lg \mathbf{B} = \lg B + \frac{1}{Q-1}\lg Q\frac{f_Q}{f_1^Q} \qquad (17\text{-}144)$$

и

$$\lg \bar{\mathbf{n}} = \lg(\bar{n}_1-\bar{n}) - \lg(\bar{n}_1-\bar{n}_Q). \qquad (17\text{-}145)$$

Нормализованные кривые $\lg \mathbf{B} (\lg \bar{\mathbf{n}})_Q$ рассчитывают по уравнению (17-143). Затем строят экспериментальную зависимость $\lg B$ от $\lg(\bar{n}_1 - \bar{n})$ при постоянном значении $a$ и перемещают ее параллельно осям до положения наилучшего совпадения (см. рис. 92). Так как $\bar{n}_1$, $\bar{n}_Q$, $f_1$ и $f_Q$ постоянны для данного значения $a$, то $Qf_Q/f_1^Q$ определяют по уравнению (17-144), а $(\bar{n}_1 - \bar{n}_Q)$ — по уравнению (17-145). Эти значения взаимно согласуются, так как из уравнений (17-26) и (17-28) следует

$$\frac{d \lg f_1^Q / Qf_Q}{d \lg a} = Q(\bar{n}_1 - \bar{n}_Q).$$

Величины $\bar{n}_Q$ можно рассчитать из $\bar{n}_1 - \bar{n}_Q$, так как $\bar{n}_1$ известно. Это рассмотрение было применено к системам поливанадата [80] и полисиликата [42].

## 7. ДРУГИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Некоторые полиядерные системы оказываются несколько более сложными, чем описанные в разд. 4 гл. 17. Функции $\bar{n}(\lg a)_B$ или $\lg F_0(\lg a)_B$ могут быть параллельными (но не равноотстоящими), параллельными только в определенной области исследованных концентраций или полностью непараллельными. Преобладающий полиядерный комплекс или серию комплексов обычно можно идентифицировать методами, изложенными в разд. 4 гл. 17. Остается идентифицировать дополнительные формы, определить их константы устойчивости и улучшить уже полученные значения констант устойчивости.

### А. Преобладающий полиядерный комплекс

*Сосуществование моноядерных форм.* В той области, в которой $B_QA_P$ является пробладающим комплексом, обе функции $\bar{n}(\lg a)_B$ и $\lg F_0(\lg a)_B$ являются параллельными. Однако, когда $B$ уменьшается, а доля моноядерных форм увеличивается, кривые стремятся к предельному положению (*моноядерная стенка* Бидерманна и Силлена) [7]. Переход полиядерной системы в систему, которая в основном является моноядерной, часто происходит при сто- или тысячекратном изменении $B$. Константы устойчивости для моноядерных и полиядерных форм иногда можно определить независимо и, если необходимо, улучшить методом последовательных приближений [33, 74]. Однако это часто бывает невозможно сделать в отношении констант устойчивости моноядерных форм.

Довольно простой обработки требуют системы, в которых наряду с $B_2A_2$ образуются малые количества BA. В этом случае

$$B = b + \beta_{11}ba + 2\beta_{22}b^2a^2 \quad (17\text{-}146)$$

и

$$B\bar{n} = \beta_{11}ba + 2\beta_{22}b^2a^2, \quad (17\text{-}147)$$

откуда

$$b = B(1 - \bar{n}). \quad (17\text{-}148)$$

Значения $\beta_{11}$ и $\beta_{22}$ находят с помощью линейной функции [59а, 74а]

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a} = \beta_{11} + 2\beta_{22}B(1-\bar{n})\,a, \quad (17\text{-}149)$$

которую получают подстановкой уравнения (17-148) в (17-147). С другой стороны, $\beta_{11}$ можно рассчитать из уравнения (17-149) при условии, что $\beta_{22}$ определено методами, изложенными в разд. 4, Б гл. 17 [3, 79]. Затем рассчитывают кривые $\bar{n}(\lg a)_B$, используя уравнение (17-149), приведенное к виду

$$\lg a = \lg \frac{2\bar{n}}{1-\bar{n}} - \lg\left[\beta_{11} + (\beta_{11}^2 + 8B\bar{n}\beta_{22})^{1/2}\right].$$

Значение $\beta_{11}$ можно улучшить методом последовательных приближений.

Если располагают достаточным количеством данных, то лучше всего определять состав и константы устойчивости методом Силлена [90], сравнивая экспериментальные данные с нормализованными кривыми $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{\bar{n}, R}$ или $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{F_0, R}$. Построение и использование первых из этих кривых рассмотрено в разд. 6 гл. 17. Если образуются комплексы BA, $BA_2$ и $B_QA_P$, то применимы уравнения (17-125)—(17-129); эти уравнения можно представить в следующей форме:

$$F_0 = 1 + \mathbf{a} + R\mathbf{a}^2 + Q\mathbf{b}^{Q-1}\mathbf{a}^P \quad (17\text{-}150)$$

и

$$\mathbf{B} = F_0\mathbf{b}. \quad (17\text{-}151)$$

Уравнение (17-150) решают относительно $\mathbf{b}$ для различных значений $F_0$ и $\mathbf{a}$ и для данных значений $P$, $Q$ и $R$. Затем соответствующие значения $F_0$ и $\mathbf{b}$ подставляют в уравнение (17-151) и строят нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{a})_{F_0\, P,\, Q,\, R}$. Если найдено наилучшее совмещение экспериментальных данных $\lg B(\lg a)_{F_0}$ с нормализованной кривой, то значения констант устойчивости определяются по уравнениям (17-127), (17-128) и (17-129).

Аналогичная обработка возможна также, если используется рассмотрение ядро — звенья (гл. 17, разд. 4, Б) [7]. Например, уравнение (17-150) заменяется уравнением

$$F_0 = 1 + \mathrm{a} + R\mathrm{a}^2 + \mathrm{u}^{Q-1}, \tag{17-152}$$

где $\mathrm{u}$ определяется уравнением (17-105). Комбинируя уравнения (17-64) и (17-152) и приводя их к нормализованному виду, получают

$$\mathrm{x} = \lg \mathrm{u} + \lg (1 + \mathrm{a} + R\mathrm{a}^2 + \mathrm{u}^{Q-1}),$$

где

$$\mathrm{x} - x = \lg \mathrm{u} - \lg u = \frac{1}{Q-1} \lg P\beta_{QP}.$$

Следовательно, экспериментальные данные $x$, $(\lg a)_{F_0}$ можно сравнить с соответствующими нормализованными кривыми [74]. Недостатком этого метода является необходимость повторного построения графика $x$, $(\lg a)_{F_0}$, если есть сомнения в нецелочисленном значении $t$. Для данных $\lg B (\lg a)_{F_0}$ повторное построение необязательно.

*Сосуществование полиядерных форм.* Метод Ф. Россотти и Х. Россотти для одного комплекса (см. разд. 4, Б гл. 17) можно распространить на определение состава и констант устойчивости одного комплекса $B_QA_P$, образующегося вместе с серией форм $B_qA_q$ [11]. Какихана и Силлен [46] показали, что иногда можно таким же путем идентифицировать вторичные формы $B_qA_p$ в присутствии преобладающего комплекса известного состава $B_QA_P$. В последнем случае концентрация связанного лиганда равна

$$B\bar{n} = P\beta_{QP} b^Q a^P + p\beta_{qp} b^q a^p,$$

откуда

$$\lg \phi = \lg\left(\frac{B\bar{n}}{b^Q a^P} - P\beta_{QP}\right) = \tag{17-153}$$

$$= \lg p\beta_{qp} + (q - Q) \lg b + (p - P) \lg a. \tag{17-154}$$

Так как $\phi$ рассчитывается по уравнению (17-153), то значения $q$ и $p$ можно найти из соотношений

$$\left(\frac{\partial \lg \phi}{\partial \lg b}\right)_a = p - Q \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \lg \phi}{\partial \lg a}\right)_b = p - P.$$

Если $b$ не известно, то используют приближение $b \sim B$ или уравнение (17-94). С другой стороны, можно построить график зависимости $\lg \phi - (q - Q) \lg b$ от $\lg a$ для ряда значений $q$. Простая линейная функция с наклоном $(p - P)$ получается только для точного значения $q$ [99]. Присутствие третьей формы

$B_{q'}A_{p'}$ может вызвать отклонения от линейности в некоторой концентрационной области, что иногда позволяет идентифицировать эту форму описанным выше методом [46].

Этим методом можно также определить приближенные значения $\beta_{qp}$ и, вероятно, $\beta_{q'p'}$ [см. уравнение (17-154)]. Затем следует подтвердить состав форм $B_Q A_P$, $B_q A_p$ и $B_{q'}A_{p'}$ и уточнить значения констант устойчивости сравнением данных $\lg B$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ или $\lg B, (\lg a)_{F_0}$ с соответствующими нормализованными кривыми (см. выше и разд. 6 гл. 17). В литературе приводятся уравнения нормализованных функций для ряда различных комбинаций форм (см. табл. 17-1). Экспериментальные данные в форме $\lg B\bar{n}$ $(\lg a)_{\bar{n}}$ также можно сравнивать с нормализованными кривыми [11].

*Таблица 17-1*

**Комбинации комплексов, для которых были получены уравнения для расчета нормализованных кривых $\lg B (\lg a)_{\bar{n}, R}$ и $\lg B (\lg a)_{F_0 R}$**

| Формы | | | Уравнения | Литература |
|---|---|---|---|---|
| BA | $BA_2$ | $B_Q A_P$ | (17-130), (17-150), (17-151) | 42, 74 |
| BA | $B_2A$ | $B_2A_2$ | (17-136) | 62 |
| BA | $B_2A$ | $B_3A_2$ | (17-139), (17-140) | 62 |
| BA | $B_2A$ | $B_3A_3$ | | 11 |
| $BA_2$ | $B_2A$ | $B_3A_3$ | | 46 |
| BA | $B_3A$ | $B_3A_2$ | | 43 |
| BA | $B_2A_2$ | $B_3A_4$ | | 99 |
| $BA_2$ | $B_2A_2$ | $B_3A_4$ | | 99 |
| $B_{10}A_{14}$ | $B_{10}A_{15}$ | $B_{10}A_{16}$ | | 80 |

Формы, в которых отношение $q:p$ велико, такие, как $B_2A$ и $B_2A_2$, будут образовываться преимущественно в системах, когда велико отношение $B:A$. Эти условия можно получить методом *собственной среды*, предложенным Хиетаненом и Силленом [41]. В этом методе B является главным и постоянным компонентом ионной среды. Коэффициенты активности можно считать постоянными, если $\bar{n}$ изменяется незначительно. Так как $B$ не изменяется, о значениях $q$ нельзя получить никакой информации, и определяют только значения $p$. Например, приближенная форма уравнения (17-5)

$$\bar{n} \sim \sum_{1}^{Q} \sum_{1}^{P} p\beta_{qp} B^{q-1} a^{p} \qquad (17\text{-}155)$$

справедлива только при низких значениях $\bar{n}$, где $b \sim B$. Если $B$ постоянно, то $\bar{n}$ зависит только от $a$, и параметры $\sum_{1}^{Q} \beta_{qp} B^{q-1}$ можно получить, применяя уравнение (17-155) и методы, данные в гл. 5. Если приближение $b \sim B$ не выполняется, то экспериментальные данные $\bar{n}$, $(\lg a)_B$ можно сравнить с нормализованными кривыми, рассчитанными в предположении образования одной или двух форм (ср. гл. 17, разд. 4, Б).

## Б. Доминирующая серия комплексов

Параллельные функции $\bar{n}(\lg a)_B$ или $\lg F_0(\lg a)_B$, которые соответствуют серии комплексов ядро — звенья $B(A_{st}B_s)_l$, в пределе переходят в моноядерные функции при уменьшении $B$ и

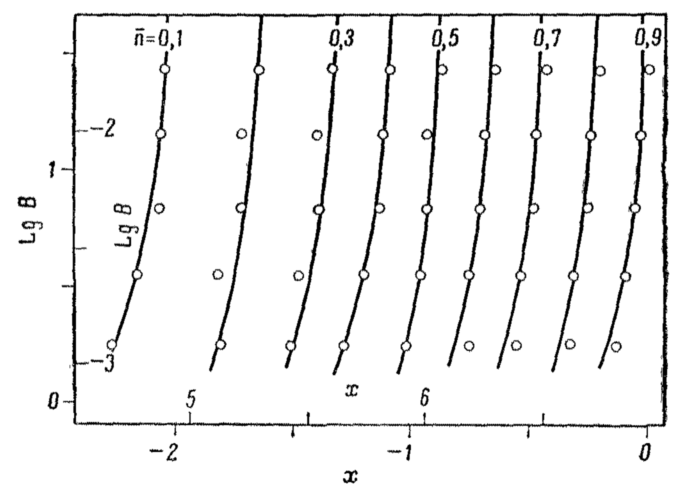



Рис. 93. Данные $\lg B$, $(x)_{\bar{n}}$ для гидролиза скандия в 1 $M$ $NaClO_4$ при 25°, нанесенные на нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\mathbf{x})_{\bar{n}, \mathfrak{K}_0, R, t}$, рассчитанные по уравнениям (17-158), (17-159) и (17-161), $\mathfrak{K}_0 = 5$, $R = 1$ и $t = 1$ [6].

возрастании доли моноядерных форм. В благоприятных случаях можно определить предварительные значения констант устойчивости для моноядерных и полиядерных форм независимо и затем улучшить эти значения методом последовательных приближений [5]. Иногда оказывается возможным идентифицировать только формы ядро — звенья и определить параметры $\mathfrak{K}_0$ и $\mathfrak{K}$, как описано в разд. 4, В гл. 17. Графические ме-

тоды определения состава и констант устойчивости моноядерных комплексов, если известно $\mathfrak{K}_0$ для полиядерных форм, были развиты Бидерманом и Силленом [7].

Отклонения от функции $y(x)$ вследствие образования моноядерных комплексов могут быть не очень заметны [79]. Однако функции $\lg B(x)_{\bar{n}}$ для систем комплексов ядро — звенья изображаются на графике вертикальными линиями, отчетливо искривленными в присутствии моноядерных форм при малых значениях $B$ [6, 7] (см. рис. 93).

Для систем, в которых образуются BA, $BA_2$ и $B(A_tB)_l$ (т. е. в которых $s=1$) и справедливо уравнение (17-103), уравнения (17-59) и (17-60) имеют вид

$$B\bar{n} = b\left[\mathrm{a} + 2R\mathrm{a}^2 + \frac{t\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{(1-\mathrm{u})^2}\right] \qquad (17\text{-}156)$$

и

$$B = b\left[1 + \mathrm{a} + R\mathrm{a}^2 + \frac{\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{1-\mathrm{u}} + \frac{\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{(1-\mathrm{u})^2}\right], \qquad (17\text{-}157)$$

где a, $R$ и u определены уравнениями (17-127), (17-128) и (17-105) [ср. уравнение (17-107)]. Умножая уравнения (17-156) и (17-157) на $\mathfrak{K}\beta_{11}^{-t}$ и комбинируя уравнения (17-56) и (17-127), получают

$$\mathbf{B}\bar{n} = \frac{\mathrm{u}}{\mathrm{a}^t}\left[\mathrm{a} + 2R\mathrm{a}^2 + \frac{t\,\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{(1-\mathrm{u})^2}\right] \qquad (17\text{-}158)$$

и

$$\mathbf{B} = \frac{\mathrm{u}}{\mathrm{a}^t}\left[1 + \mathrm{a} + R\mathrm{a}^2\frac{\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{1-\mathrm{u}} + \frac{\mathfrak{K}_0\mathrm{u}}{(1-\mathrm{u})^2}\right]. \qquad (17\text{-}159)$$

Нормализованная переменная **B** определяется выражением

$$\lg \mathbf{B} = \lg B + \lg \mathfrak{K} - t\lg\beta_{11}. \qquad (17\text{-}160)$$

Нормализованная абсцисса x определяется выражением

$$\mathrm{x} = \lg \mathbf{B} + t\lg \mathrm{a} = \lg B + t\lg a + \lg\mathfrak{K} = x + \lg\mathfrak{K}. \qquad (17\text{-}161)$$

Следовательно, **B** и **x** являются функциями **a** и **u** и можно рассчитать нормализованные кривые $\lg \mathbf{B}(\mathrm{x})_{\bar{n},\,\mathfrak{K}_0,\,R,\,t}$. Исключение **B** из уравнений (17-158) и (17-159) дает уравнение второй степени относительно a, из которого можно получить определение $\mathrm{a}(\mathrm{u},\,\bar{n})_{\mathfrak{K}_0,\,R,\,t}$. Подстановка в уравнение (17-159) дает точное соотношение для $\mathbf{B}(\mathrm{u},\,\bar{n})_{\mathfrak{K}_0,\,R,\,t}$, а следовательно, учитывая уравнение (17-161), и для $\mathrm{x}(\mathrm{u},\,\bar{n})_{\mathfrak{K}_0,\,R,\,t}$. Рассчитав эти функции для серии значений u и $\bar{n}$, можно построить нормализованные кривые. С другой стороны, можно построить вспомогательные

графики $\bar{n}(\mathbf{u})_{\mathbf{a}, \mathfrak{K}_0, t, R}$, $\lg \mathbf{B}(\mathbf{u})_{\mathbf{a}, \mathfrak{K}_0, R, t}$ и $\mathbf{x}(\mathbf{u})_{\bar{n}, \mathfrak{K}_0, R, t}$, применяя уравнения (17-158), (17-159) и (17-161). Таким путем находят соответствующие значения $\bar{n}$, $\mathbf{B}$ и $\mathbf{x}$.

При попытках найти нормализованные функции $\lg \mathbf{B}(\lg \mathbf{x})_{\bar{n}, \mathfrak{K}_0, R, t}$, имеющие одинаковую форму с экспериментальной функцией $\lg B(\lg x)_{\bar{n}}$, предварительно определяют параметры $t$ и $\mathfrak{K}_0$ с помощью обработки, рассмотренной в разд. 4,В гл. 17, причем $\mathfrak{K}_0$ получается с некоторой ошибкой. Следовательно, обычно бывает необходимо рассчитать нормализованные кривые для различных значений только параметра $R$. Если необходимо, то значение $\mathfrak{K}_0$ можно уточнить [37]. Когда совмещение кривых достигнуто, по уравнениям (17-160) и (17-161) рассчитывают значения $\mathfrak{K}$ и $\beta_{11}$, а по уравнению (17-128) — значение $\beta_{12}$. Эта методика применялась при изучении продуктов гидролиза скандия [6] и урана(IV) [37]. Данные $\lg B$, $(\lg a)_{\bar{n}}$ можно обработать аналогично [7].

Если наряду с формами ядро — звенья $B(A_{st}B_s)_l$ образуется только первый моноядерный комплекс BA, то в дополнение к описанной выше графической обработке с $R=0$ возможно численное решение (ср. гл. 17, разд. 7, А). Если оказывается, что кроме форм ядро — звенья образуется только второй моноядерный комплекс $BA_2$, то нормализованные переменные $\mathbf{a}$ и $\mathbf{B}$ определяются уравнениями

$$\lg \mathbf{a} = \lg \beta_{12} + 2 \lg a \qquad (17\text{-}162)$$

и

$$\lg \mathbf{B} = \lg B + \lg \mathfrak{K} - \frac{t}{2} \lg \beta_{12}. \qquad (17\text{-}163)$$

Уравнения (17-162) и (17-163) используются вместо уравнений (17-127) и (17-160) при выводе соотношений, аналогичных уравнениям (17-158) и (17-159) [6].

Данные $B$, $b$, $a$ точно так же можно проверить сравнением экспериментальных зависимостей $\lg u(\lg a)_{F_0}$, $x(\lg a)_{F_0}$ или $g B(\lg a)_{F_0}$ с соответствующими нормализованными кривыми [7, 37]. Из уравнения (17-157) следует, что

$$F_0 = 1 + \mathbf{a} + R\mathbf{a}^2 + \frac{\mathfrak{K}_0 \mathbf{u}}{1-\mathbf{u}} + \frac{\mathfrak{K}_0 \mathbf{u}}{(1-\mathbf{u})^2}, \qquad (17\text{-}164)$$

и различные нормализованные функции легко можно рассчитать. Например, уравнение (17-164) можно решить относительно $\mathbf{a}$ для данных значений $F_0$, $R$, $\mathfrak{K}_0$ и $\mathbf{u}$. Из уравнений (17-159) и (17-164) следует

$$\lg \mathbf{B} = \lg \mathbf{u} - t \lg \mathbf{a} + \lg F_0,$$

откуда рассчитывают соответствующие значения lg **B**. Этот метод применялся при изучении гидролиза урана(IV) [37].

Обработка систем комплексов $B_q$ обсуждалась в гл. 16. Если эти формы сосуществуют наряду с моноядерными формами [42], то

$$B = bf_1 + \sum_{2}^{Q} q\beta_{q0}b^q \qquad (17\text{-}165)$$

и

$$B\bar{n} = bf_1\bar{n}_1. \qquad (17\text{-}166)$$

Если моноядерные функции $\bar{n}_1$ и, следовательно, $f_1$ известны, то $b$ рассчитывают по уравнению (17-166) и подставляют в уравнение (17-165). Член $B - bf_1$ является функцией $b$, и константы устойчивости $\beta_{q0}$ можно получить из уравнения (17-165) с помощью методов, изложенных в гл. 16. Примером систем этого типа являются полисульфидные системы [61, 75].

## 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Многие из экспериментальных методов, обсуждавшихся в гл. 7—15, можно применить к полиядерным системам. Причем применение потенциометрического метода (гл. 7) к полиядерным системам имеет некоторое превосходство перед использованием этого метода в моноядерных системах. Из потенциометрических измерений $a$ и $b$ можно получить функции $\bar{n}(\lg a)_B$ и $\lg F_0(\lg a)_B$ (см. гл. 17, разд. 1, А). Удобно проводить эксперименты таким образом, чтобы $A$ (и, следовательно, $a$) изменялось при титровании для ряда постоянных концентраций $B$ (ср. гл. 3, разд. 3). Нижний предел $B$ определяется типом электрода и константами устойчивости комплексов системы. Верхний предел $B$ и $A$ может быть обусловлен ограниченной растворимостью, но более часто он определяется необходимостью контролировать коэффициенты активности (см. гл. 2). Иногда можно изменять $a$, сохраняя $b$ постоянным, используя методику Шварценбаха [76, 85]. Например, устойчивые полиядерные комплексы серебра можно изучать в присутствии суспензии бромата серебра. Если концентрация бромат-ионов в растворе постоянная, то концентрация ионов серебра также будет поддерживаться постоянной и может быть определена аналитически. Полярографическое исследование (гл. 8) полиядерных равновесий следует применять лишь при условии, что потенциал полуволны измеряется по крайней мере с точностью $\pm 0{,}2$ *мв*.

Методы двухфазного распределения имеют ограниченное значение. Ограничения метода растворимости рассматривались

в гл. 9. В этом методе нельзя получить информацию о значениях $q$ или получить независимые значения констант устойчивости из измерений растворимости $BA_c$ в растворах, содержащих А, так как $b$ и $a$ не могут изменяться независимо. Однако сложные константы равновесия, такие, как члены в скобках в уравнении (9-10), обеспечивают проверку значений констант устойчивости, определенных другими методами [4, 54, 55, 71, 73]. В принципе константы устойчивости полиядерных форм можно определить с помощью метода конкурирующей растворимости (см. гл. 9, разд. 3).

Метод экстракции растворителем можно использовать только для очень простых полиядерных систем. Кроме осложнений в отношении смешиваемости фаз и невозможности контролировать коэффициенты активности в органической фазе, существуют трудности в интерпретации данных. Коэффициент распределения группы В в отсутствие конкурирующего комплексообразования определяется выражением

$$q_B = \frac{B_o}{B} = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]_o}{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]}, \qquad (17\text{-}167)$$

где индекс $o$ указывает концентрации в органической фазе. Число членов в числителе уравнения (17-167) ограничено условием электронейтральности. Из уравнения (17-167) можно получить средневесовые значения $q$ и $p$ (средневесовые по отношению к числу центральных групп в каждой форме). Россотти [78] показал, например, что

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg B}\right)_a = \frac{\sum_1^Q \sum_0^P q^2\,[B_qA_p]_o \sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]}{\sum_1^Q \sum_0^P q\,[B_qA_p]_o \sum_1^Q \sum_0^P q^2\,[B_qA_p]} - 1. \qquad (17\text{-}168)$$

Уравнение (17-168) означает, что $(\partial \lg q_B/\partial \lg B)_a$ будет положительно, если средняя квадратичная степень конденсации в органической фазе больше, чем в водной; равно нулю, когда степень конденсации одинакова в обеих фазах; отрицательно, если средняя квадратичная степень конденсации в водной фазе больше, чем в органической. Однако Селдик [82] и Даймонд [23] подчеркнули, что величина $(\partial \lg q_B/\partial \lg B)_a$ может быть отрицательной даже в моноядерной системе, где вместе с $BA_c$ соэкстрагируется форма, содержащая общий ион (например, $H_jA$) и оба комплекса диссоциируют в органической фазе.

Для систем, в которых полиядерные комплексы не существуют в органической фазе, следует проверять независимость значения $(\partial \lg q_B/\partial \lg B)_a$ от органического растворителя для того, чтобы избежать ошибочного вывода о степени конденсации в водной фазе [24]. Уравнение (17-168) и аналогичное выражение для $(\partial \lg q_B/\partial \lg a)_B$ используются главным образом качественно. Если $q$ постоянно в каждой из фаз, то уравнение (17-168) можно скомбинировать [45] с уравнением (17-15) и получить уравнение

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg B}\right)_a = \frac{\bar{\bar{r}}}{\bar{\bar{r}}_o} - 1. \qquad (17\text{-}169)$$

Аналогичная комбинация уравнений (17-168) и (17-16) приводит к уравнению

$$\left(\frac{\partial \lg q_B}{\partial \lg a}\right)_B = \frac{\bar{\bar{n}}_o - \bar{\bar{n}}}{\bar{\bar{r}}_o} = \bar{p}_o - \frac{\bar{\bar{n}}}{\bar{\bar{r}}_o}. \qquad (17\text{-}170)$$

В этом простейшем случае уравнения (17-169) и (17-170) можно применить для нахождения значений $\bar{n}(\lg a)_B$. Если $(\partial \lg q_B/\partial \lg B)_a$ равно нулю для низких значений $B$ и соответствует экстракции одной моноядерной формы $BA_c$, то можно рассчитать или концентрацию этой формы в водной фазе, или общую концентрацию $B_\pi$ иона B в полиядерных формах как функцию $B$ и $a$ [9, 44, 60]. Если ни одна из форм $B_qA_p$ не экстрагируется, то иногда целесообразно добавить вспомогательный лиганд $\mathfrak{A}$ для того, чтобы экстрагировать простую моноядерную форму $B\mathfrak{A}_c$. Например, Конник и Рис [21] изучили полиядерный гидролиз и образование полиядерных комплексов циркония с помощью экстракции комплекса с ТТА. Для этих условий уравнение (10-35) записывается в виде выражения

$$q_B = \frac{[B\mathfrak{A}_c]_o}{\sum\limits_0^N [B\mathfrak{A}_n] + \sum\limits_1^Q \sum\limits_0^P q\,[B_qA_p]},$$

обработка которого аналогична описанной в разд. 2 гл. 10.

Качественное доказательство присутствия в растворе полиядерных форм можно получить таким же путем с помощью ионообменных смол [27, 49], при этом количественная интерпретация возможна лишь для систем, в которых ионообменной смолой поглощается только свободный катион. Но в этих случаях, по-видимому, трудно работать с постоянной загрузкой смолы (см. гл. 11).

Понижение температуры замерзания (гл. 12) является только коллигативным свойством и широко использовалось при изу-

чении полиядерных форм $B_qA_p$. В простых системах степень конденсации можно вывести непосредственно, но, как оказалось, результаты не всегда надежны [13, 26, 48, 60, 93, 98].

Измерение свойств $X$, которые зависят от факторов интенсивности $x_{qp}$, является крайне мало пригодным методом для изучения полиядерных форм вследствие большого числа неизвестных параметров в полной форме уравнения (3-18)

$$X = l\left(\sum_{1}^{Q}\sum_{0}^{P} x_{qp}\beta_{qp}b^q a^p + x_A a\right). \qquad (17\text{-}171)$$

Применялся метод Жоба [47], но результаты оказались еще менее надежны, чем для моноядерных систем (см. гл. 3, разд. 2, Б). Спектрофотометрию (гл. 13) иногда можно успешно использовать для простых систем, в которых образуется только одна известная полиядерная форма [22, 69, 100]. Однако иногда можно провести более детальную обработку, например когда нельзя определить коэффициент экстинкции полиядерной формы [32, 67] или предположить, что при данной длине волны поглощает только одна форма [68]. Тан [97] описал метод определения ряда параметров в уравнении (17-171) путем последовательных экстраполяций. Ценность этого метода сомнительна, поскольку было доказано, что спектрофотометрическими измерениями невозможно определить независимо степень конденсации продуктов гидролиза ванадия(V) [20, 70], висмута [95] и циркония [101]. Однако часто возможно исключить влияние полиядерных форм и изучать моноядерные комплексы лишь методами экстраполяции [28, 92, 97]. Иногда можно использовать инфракрасную спектроскопию для изучения систем, которые содержат несколько полиядерных молекулярных комплексов [2а].

Другие методы, в которых измеряются величины, зависящие от факторов интенсивности, используются реже. Измерения парамагнитной восприимчивости в системе гидроокиси железа(III) дали результаты, совпадающие с результатами потенциометрического исследования [68]. Интерпретация измерений проводимости (гл. 15) обычно крайне ненадежна [48, 80], и этот метод плохо пригоден для изучения любых систем, кроме самых простейших [19]. Иногда полезен кинетический метод (гл. 14) [96].

## ЛИТЕРАТУРА


1. Ahrland S., Acta Chem. Scand., 3, 374 (1949).
2. Ahrland S., Hietanen S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., 8, 1907 (1954).

2a. Barrow G. M., Yerger E. A., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5211 (1954); **77**, 4474 (1955).
3. Berecki-Biedermann C., Arkiv Kemi, **9**, 175 (1956).
4. Berne E., Leden I., Z. Naturforsch., **8a**, 719 (1953).
4a. Berne E., Weill M. J., J. Phys. Chem., **64**, 258 (1960).
5. Biedermann G., Arkiv Kemi, **9**, 277 (1956).
6. Biedermann G., Kilpatrick M., Pokras L., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 1327 (1956).
7. Biedermann G., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, **1011** (1956).
8. Bjerrum N., dissertation, Copenhagen (1908).
9. Blaustein B. D., Gryder J. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 540 (1957).
10. Bodländer G., Eberlein W., Z. anorg. Chem., **39**, 197 (1904).
11. Brito F., Ingri N., Anales real soc. españ. fís. y quím. Madrid, **56B**, 165 (1960); Acta Chem. Scand., **13**, 1971 (1959).
12. Brosset C., Biedermann G., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **8**, 1917 (1954).
13. Byé J., Ann. chim. Paris, **20**, 463 (1945); Compt. rend., **221**, 99 (1945).
14. Byé J., Bull. soc. chim. France, **1953**, 390.
15. Byé J., Compt. rend., **238**, 239 (1954).
16. Carpèni G., Bull. soc. chim. France, **1948**, 629.
17. Carpèni G., Compt. rend., **226**, 807 (1948).
18. Carpèni G., Souchay P., J. chim. phys., **42**, 149 (1945).
19. Cartwright D. R., Monk C. B., J. Chem. Soc., **1955**, 2500.
20. Chauveau F., Compt. rend., **247**, 1120 (1958).
21. Connick R. E., Reas W. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1171 (1951).
22. Davies W. G., Prue J. E., Trans. Faraday Soc., **51**, 1045 (1955).
23. Diamond R. M., J. Phys. Chem., **61**, 69 (1957).
24. Diamond R. M., J. Phys. Chem., **61**, 75 (1957).
25. Doucet Y., Bugnon S., J. chim. phys., **54**, 155 (1957).
26. Faucherre J., Bull. soc. chim. France, **1953**, 1117; **1954**, 128, 253.
27. Feldman I., Toribara T. Y., Havill J. R., Neuman W. F., J. Am. Chem. Soc., **77**, 878 (1955).
28. Fronaeus S., Komplexsystem hos koppar, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1948.
29. Gandeboeuf J., Souchay P., J. chim. phys., **56**, 358 (1959).
30. Gelles E., Salama A., J. Chem. Soc., **1958**, 3683.
31. Granér F., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **1**, 631 (1947).
32. Hardwick T. J., Robertson E., Can. J. Chem., **29**, 818 (1951).
33. Hedström B. O. A., Arkiv Kemi, **6**, 1 (1953).
34. Hedström B. O. A., Acta Chem. Scand., **9**, 613 (1955).
35. Hellwig K., Z. anorg. Chem., **25**, 157 (1900).
36. Hietanen S., Acta Chem. Scand., **8**, 1626 (1954).
37. Hietanen S., Acta Chem. Scand., **10**, 1531 (1956).
38. Hietanen S., Forsling W., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **6**, 901 (1952).
39. Hietanen S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **8**, 1607 (1954).
40. Hietanen S., Sillén L. G., Arkiv Kemi, **10**, 103 (1956).
41. Hietanen S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **13**, 533, 1829 (1959).
42. Ingri N., Acta Chem. Scand., **13**, 758 (1959).
43. Ingri N., Lagerström G., Frydman M., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **11**, 1034 (1957).
44. Irving H. M., Rossotti F. J. C., J. Chem. Soc., **1955**, 1938.
45. Irving H. M., Rossotti F. J. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc., **1955**, 1906.
46. Kakihana H., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 985 (1956).
47. Комарь Н. П., ЖНХ, **1**, 1243 (1956).

48. Lagerström G., Acta Chem. Scand., **13**, 722 (1959).
49. Larsen E. M., Wang P., J. Am. Chem. Soc., **76**, 6223 (1954).
50. Leden I., Potentiometrisk undersökning av några kadmiumsalters komplexitet, Gleerupska Universitets-Bokhandeln, Lund, 1943.
51. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **58**, 129 (1946).
52. Leden I., Svensk Kem. Tidskr., **64**, 249 (1952).
53. Leden I., Acta Chem. Scand., **10**, 540 (1956).
54. Leden I., Acta Chem. Scand., **10**, 812 (1956).
55. Leden I., Nilsson R., Naturforsch., **10a**, 67 (1955).
56. Leden I., Parck C., Acta Chem. Scand., **10**, 535 (1956).
57. Lefebvre J., J. chim. phys., **54**, 553 (1957).
58. Lefebvre J., J. chim. phys., **54**, 567 (1957).
59. Lefebvre J., J. chim. phys., **55**, 227 (1958).
59a. Li N. C., Lindenbaum A., White J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 122 (1959).
60. Lourijsen-Teyssedre M., Bull. soc. chim. France, **1955**, 1111, 1118.
61. Maronny G., J. chim. phys., **56**, 140 (1959).
62. Martin D. L., Rossotti F. J. C., Proc. Chem. Soc., **1959**, 60 и неопубликованные данные.
63. Mattock G., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4835 (1954).
64. McKay H. A. C., Trans. Faraday Soc., **49**, 237 (1953).
65. Michaelis L., Fletcher E. S., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2460 (1937).
66. Michaelis L., Schwarzenbach G., J. Biol. Chem., **123**, 527 (1938).
67. Milburn R. M., Vosburgh W. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1353 (1955).
68. Mulay L. N., Selwood P. W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2693 (1955).
69. Newman L., LaFleur W. J., Brousaides F. J., Ross A. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4491 (1958).
70. Newman L., Quinlan K. P., J. Am. Chem. Soc., **81**, 547 (1959).
71. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **12**, 219 (1958).
72. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **12**, 337 (1958).
73. Nilsson R. O., Arkiv Kemi, **12**, 371 (1958).
74. Olin A., Acta Chem. Scand., **11**, 1445 (1957).
74a. Perrin D. D., J. Chem. Soc., **1960**, 3189.
75. Peschanski D., Valensi M. G., J. chim. phys., **46**, 602 (1949).
76. Prue J. E., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **33**, 963 (1950).
77. Prytz M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **174**, 355 (1928); **180**, 355 (1929); **197**, 103 (1931).
78. Rossotti F. J. C., Rec. trav. chim., **75**, 743 (1956).
79. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **9**, 1177 (1955).
80. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Acta Chem. Scand., **10**, 957 (1956).
81. Rossotti F. J. C., Rossotti H. S., Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 203 (1956).
82. Saldick J., J. Phys. Chem., **60**, 500 (1956).
83. Sasaki Y., Lindqvist I., Sillén L. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 93 (1959).
84. Schaal R., Faucherre J., Bull. soc. chim. France, **1947**, 927.
85. Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **33**, 947 (1950).
86. Sherrill M. S., J. Am. Chem. Soc., **29**, 1641 (1907).
87. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **8**, 299 (1954).
88. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., 8, 318 (1954).

89. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 186 (1956).
90. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 803 (1956).
91. Sillén L. G., неопубликованные данные.
92. Sonesson A., Acta Chem. Scand., **12**, 165, 1937 (1958); **14**, 1495 (1960).
93. Souchay P., Bull. soc. chim. France, **1948**, 143.
94. Souchay P., Bull. soc. chim. France, **1953**, 395.
95. Souchay P., Peschanski D., Bull. soc. chim. France, **1948**, 439.
96. Spitalsky E., Z. anorg. Chem., **54**, 265 (1907).
97. Tan T. C., Acta Chim. Sinica, **24**, 436 (1958).
98. Thilo E., Krüger G., Z. Elektrochem., **61**, 24 (1957).
99. Tobias R. S., Acta Chem. Scand., **12**, 198 (1958).
100. Tong J. Y. P., King E. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 6180 (1953).
101. Zielen A. J., Connick R. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5785 (1956).

## ГЛАВА 18

# СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Смешанные комплексы, которые содержат три или более типов групп, часто образуются в растворах, но они изучались гораздо меньше, чем простые моноядерные формы. Однако знание констант устойчивости соответствующих смешанных комплексов очень важно для строгой обработки многих проблем, в частности в аналитической и биологической химии.

Обычным типом смешанных комплексов является тип ацидокомплексов $B_qH_jA_p$, в которых B — ион металла, A — сопряженное основание слабой кислоты. Были определены константы устойчивости ряда таких комплексов, например, где A — карбонат-, фосфат-, аминокарбоксилат- или аминополикарбоксилат-ион [10, 11, 13, 31]. Были измерены также константы устойчивости некоторых комплексов $B_q(OH)_jA_p$ гидролизованных ионов металлов [45, 62, 63], причем есть работы, которые относятся еще к 1909 г. [21]. Известны также комплексы $B_q\mathfrak{B}_\mathfrak{q}A_p$ и $B_qA_p\mathfrak{A}_\mathfrak{p}$, которые содержат два типа ионов металла или два типа ионов лиганда.

Образование смешанных комплексов иногда может осложнить методы конкурирующих реакций для определения констант устойчивости простых моноядерных систем (см. гл. 4).

## 1. ОБЩАЯ ОБРАБОТКА

Полные стехиометрические константы устойчивости смешанных комплексов $B_qH_jA_p$, $B_q\mathfrak{B}_\mathfrak{q}A_p$ и $B_qA_p\mathfrak{A}_\mathfrak{p}$ определяются выражениями

$$\beta_{qjp} = \frac{[B_qH_jA_p]}{b^q h^j a^p}, \quad \beta_{q\mathfrak{q}p} = \frac{[B_q\mathfrak{B}_\mathfrak{q}A_p]}{b^q \mathfrak{b}^\mathfrak{q} a^p},$$

$$\beta_{qp\mathfrak{p}} = \frac{[B_qA_p\mathfrak{A}_\mathfrak{p}]}{b^q a^p \mathfrak{a}^\mathfrak{p}}.$$

Гидроксокомплексам соответствуют отрицательные значения $j$ (ср. гл. 17, разд. 2). Константы устойчивости моноядерных комплексов $BA_n$ по-прежнему обозначаются $\beta_n$.

Если измерить равновесную концентрацию данного комплекса (например, с помощью химического анализа инертной системы; ср. гл. 6) и свободные концентрации трех компонентов, то константы устойчивости можно было бы рассчитать непосредственно. Однако этот метод не применялся к системам смешанных комплексов. Значения $\beta_{qjp}$, $\beta_{q\mathfrak{a}p}$ и $\beta_{qp\mathfrak{p}}$ в общем случае получаются при использовании соответствующего набора данных $B$, $H$, $A$, $b$, $h$, $a$; $B$, $\mathfrak{B}$, $A$, $\mathfrak{b}$, $b$, $a$ или $B$, $A$, $\mathfrak{A}$, $b$, $a$, $\mathfrak{a}$ . Если измеряются только две переменные, включающие свободные концентрации, то третью в принципе можно получить методами интегрирования, подобными описанным в разд. 1, А гл. 17 [33, 46а]. Например, значение $a$ в системе B, H, A, которая является моноядерной в отношении B, можно рассчитать из известной свободной концентрации лиганда $a_0$, соответствующей концентрации водородных ионов $h_0$ по соотношению Оестерберга [46а]

$$\lg \frac{a_0}{a} = \left[ \int_{\lg h_0}^{\lg h} \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_h d \lg h \right]_A .$$

В некоторых частных случаях константы устойчивости рассчитываются непосредственно из набора двух переменных, включающих свободные концентрации. Константы устойчивости смешанных комплексов также можно найти из измерений свойств, таких, как оптическая плотность, которые зависят от факторов интенсивности, но эти методы менее точны и более трудоемки.

Чтобы уменьшить число неизвестных параметров в системе, содержащей смешанные комплексы, константы устойчивости более простых форм следует определять независимо, если это возможно. Например, константы устойчивости двух бинарных серий комплексов $B_qA_p$ и $\mathfrak{B}_qA_p$ в системе B, $\mathfrak{B}$, A часто можно определить, используя растворы, содержащие только один тип иона металла. Систему B, A, $\mathfrak{A}$ часто можно исследовать аналогичным способом, используя растворы, содержащие только один тип лиганда. Однако часто бывает невозможно определить независимо более чем один набор констант устойчивости (например, для кислот $H_jA$) в системе B, H, A и интерпретация данных немного усложняется. Поэтому математическая обработка в общем случае будет обсуждаться в применении к системе B, A, H, но ее легко можно применить к системам другого типа.

### А. Данные *B, H, A, b, h, a*

Общие концентрации групп В, Н и А в системе В, Н, А определяются следующими выражениями:

$$B = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P q\,[\mathrm{B}_q\mathrm{H}_j\mathrm{A}_p] = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P q\beta_{qjp} b^q h^j a^p, \tag{18-1}$$

$$H = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P j\,[\mathrm{B}_q\mathrm{H}_j\mathrm{A}_p] - K_w h^{-1} = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P j\beta_{qjp} b^q h^j a^p - K_w h^{-1}, \tag{18-2}$$

$$A = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P p\,[\mathrm{B}_q\mathrm{H}_j\mathrm{A}_p] = \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P p\beta_{qjp} b^q h^j a^p. \tag{18-3}$$

Если присутствуют гидроксокомплексы, то нижнее предельное значение $j$ отрицательно. Если в распоряжении имеется достаточный набор экспериментальных данных $B$, $H$, $A$, $b$, $h$, $a$, то уравнения (18-1), (18-2) и (18-3) можно в принципе решить относительно констант устойчивости. Однако без использования электронной вычислительной машины этот метод крайне трудно применить к системам, в которых присутствует более одного или двух комплексов неизвестной устойчивости.

Системы моноядерные по отношению к одному компоненту более удобно обрабатывать методом Силлена [59], находя соотношения между двумя переменными, включающими свободные концентрации при нескольких постоянных значениях третьей переменной. Например, если система В, Н, А является моноядерной по отношению к В, то уравнение (18-1) можно записать в виде

$$B - b = \sum_0^J \sum_1^N [\mathrm{BH}_j\mathrm{A}_n] = \sum_0^J \sum_1^N \beta_{1jn} b h^j a^n.$$

Тогда

$$F_1 = \frac{B-b}{ba} = \sum_0^J \sum_1^N \beta_{1jn} h^j a^{n-1} = \tag{18-4}$$

$$= \sum_1^N \phi_n a^{n-1} = \sum_0^J f_j h^j. \tag{18-5}$$

где функции

$$\phi_n = \sum_0^J \beta_{1jn} h^j \tag{18-6}$$

постоянны при данной концентрации ионов водорода, а функции

$$f_j = \sum_1^N \beta_{1jn} a^{n-1} \qquad (18\text{-}7)$$

постоянны при данной концентрации свободного лиганда. Экспериментальные данные $F_1$, $h$, $a$ можно интерполировать при фиксированном значении $h$, чтобы получить функцию $F_1(a)_h$, из которой одним из методов, описанных в гл. 5, получают набор параметров $(\phi_n)_h$. В частности, удобен метод подбора и совмещения кривых. Процесс выполняют для ряда значений $h$, чтобы получить вспомогательную функцию $\phi_n(h)$, из которой искомые константы устойчивости находят одним из обычных методов. Функции $F_1(h)_a$ могут быть также найдены интерполяцией при постоянных значениях $a$ и использованы для расчета параметров $(f_j)_a$. Искомые константы устойчивости определяют затем из функции $f_j(a)$. Этим методом целесообразно проверять значения констант устойчивости, полученные по уравнению (18-6); если возможно, данные всегда следует анализировать интерполяцией при постоянных значениях как $h$, так и $a$.

### Б. Данные $H$, $A$, $b$, $h$ или $B$, $A$, $h$, $a$

Системы, содержащие ионы металла, протоны и аминополикарбоксилат-ионы, часто являются моноядерными по отношению к А, но полиядерными по отношению к В. Константы устойчивости можно получить из измерений $\bar{n}_A$, т. е. среднего числа протонов, связанных с каждым лигандом. Тогда при отсутствии продуктов $B_q(OH)_p$ гидролиза справедливо соотношение

$$\bar{n}_A = \frac{H - h + K_w h^{-1}}{A} = \frac{\sum_0^Q \sum_0^J j[B_qH_jA]}{\sum_0^Q \sum_0^J [B_qH_jA]} = \frac{\sum_0^J j\phi_j h^j}{\sum_0^J \phi_j h^j}, \qquad (18\text{-}8)$$

где члены

$$\phi_j = \sum_0^Q \beta_{qj1} b^q \qquad (18\text{-}9)$$

постоянны, если $b$ — постоянно. Уравнение (18-8) можно преобразовать следующим образом:

$$\bar{n}_A = \frac{\sum_0^J j\phi'_j h^j}{\sum_0^J \phi'_j h^j}, \qquad (18\text{-}10)$$

где

$$\phi'_j = \frac{\phi_j}{\phi_0} = \frac{\sum_0^Q \beta_{qj1} b^q}{\sum_0^Q \beta_{q01} b^q} \qquad (18\text{-}11)$$

и $\phi' = 1$. Уравнение (18-10) аналогично уравнению (5-1). Если $h$ заметно отличается от $H$, то значения $(\phi'_j)_b$ можно получить из функций $\bar{n}_A(h)_b$ с помощью методов, полностью аналогичных методам, описанным в гл. 5 для расчета значений $\beta_n$. Константы устойчивости определяются из функций $\phi'_j(b)$ следующим образом. Так как $H_JA$ — единственная форма, которая содержит максимальное число $J$ протонов, то $\phi'_J$ определяется выражением

$$\phi'_J = \frac{\beta_J^H}{\phi_0}. \qquad (18\text{-}12)$$

Значение $\beta_J^H$ можно измерить независимо и, следовательно, рассчитать значение $\phi_0$. Затем из $(\phi_j)_b$ получают значения $(\phi'_j)_b$ для $0<j<J$ и используют их для расчета констант устойчивости обычным путем (гл. 18, разд. 1, А). Такая методика широко использовалась Шварценбахом и его сотрудниками [2, 40, 54, 55, 57, 58].

Аналогичный метод иногда можно применить к системам, моноядерным по отношению к B. Среднее число лигандов, связанных с центральной группой, определяется выражением

$$\bar{n} = \frac{A - a\sum_0^J \beta_j^H h^j}{B} = \frac{\sum_0^J \sum_0^N n\,[BH_jA_n]}{\sum_0^J \sum_0^N [BH_jA_n]} = \frac{\sum_0^N n\phi'_n a^n}{\sum_0^N \phi'_n a^n}, \qquad (18\text{-}13)$$

где $\phi'_n = \phi_n/\phi_0$ и $\phi$ определяются уравнением (18-6). Значения $(\phi'_n)_h$ находят из измерений $\bar{n}(a)_n$, а константы устойчивости — из функций $\phi'_n(h)$ при условии, что $BA_N$ является единственной формой, которая содержит максимальное число $N$ лигандов A, и что значение $\beta_N$ можно измерить независимо. Если не образуются комплексы $B(OH)_j$, то $\phi_0 = 1$ и $\phi'_n = \phi_n$. В таких случаях константы устойчивости можно найти независимо от того, выполняются ли указанные выше условия.

### В. Данные $X$, $B$, $h$, $a$

Расширенный метод Силлена [59] можно использовать для анализа измерений двух концентрационных переменных $h$ и $a$ и свойства $X$, которое зависит от факторов интенсивности. Например, оптическая плотность $A_s$ системы B, H, A определяется выражением

$$A_s = l \sum_0^Q \sum_0^J \sum_0^P \varepsilon_{qjp} [B_q H_j A_p], \tag{18-14}$$

где $l$ — длина кюветы, $\varepsilon_{qjp}$ — коэффициент экстинкции формы $B_qH_jA_p$. Если система моноядерна по отношению к B, то средний коэффициент экстинкции $\mathfrak{E}$ форм, содержащих B, определяется выражением

$$\mathfrak{E} = \frac{A_s - l \sum_0^J \varepsilon_j \beta_j^H h^j a}{lB} = \tag{18-15}$$

$$= \frac{\varepsilon_0 + \sum_1^N \Phi_n a^n}{1 + \sum_1^N \phi_n a^n}, \tag{18-16}$$

где

$$\Phi_n = \varepsilon_n \beta_n + \sum_1^J \varepsilon_{1jn} \beta_{1jn} h^j,$$

а $\phi_n$ определяется уравнением (18-6). Значение $\mathfrak{E}$ рассчитывается из измерений оптической плотности при условии, что поглощение форм A, ..., $H_JA$ пренебрежимо мало или его можно рассчитать из известных коэффициентов экстинкции и констант устойчивости. Функции $\mathfrak{E}(a)_h$ интерполируются для ряда значений $h$ и обрабатываются с помощью уравнения, аналогичного уравнению (13-22). Поскольку из уравнения (18-16) следует, что

$$\frac{\mathfrak{E} - \varepsilon_0}{\mathfrak{E} a} = \frac{\Phi_1}{\mathfrak{E}} - \phi_1 - \sum_2^N \frac{(\mathfrak{E}\phi_n - \Phi_n) a^{n-1}}{\mathfrak{E}}, \tag{18-17}$$

то значения $-(\phi_1)_h$ и $(\Phi_1)_n$ определяются пересечением с осью ординат и предельным наклоном графика зависимости $(\mathfrak{E} - \varepsilon_0)/\mathfrak{E}a$ от $1/\mathfrak{E}$ при постоянном $h$. В общем случае спра-

ведливо соотношение

$$\frac{\mathscr{E}-\varepsilon_0}{\mathscr{E}a^t}+\sum_{1}^{t-1}\frac{(\mathscr{E}\phi_n-\Phi_n)\,a^{n-t}}{\mathscr{E}}=\frac{\Phi_t}{\mathscr{E}}-\phi_t-\sum_{t+1}^{N}\frac{(\mathscr{E}\phi_n-\Phi_n)\,a^{n-t}}{\mathscr{E}}, \quad (18\text{-}18)$$

из которого можно найти значения $-(\phi_t)_h$ и $(\Phi_t)_h$ методом последовательной экстраполяции при постоянном $h$. Константы устойчивости находят из функций $\phi_n(h)$ обычным путем. Произведения $\varepsilon_{1jn}\beta_{1jn}$ находят в случае необходимости из функций $\Phi_n(h)$ и комбинируют их с константами устойчивости, чтобы получить значения коэффициентов экстинкции.

### Г. Комплексы со сложной центральной группой

Объяснение экспериментальных данных значительно упрощается, если система, содержащая смешанные комплексы, описывается с помощью взаимодействия сложной центральной группы B′ с лигандом A. Константы равновесия реакций между B′ и A находят с помощью методов, аналогичных приведенным в гл. 5 и 17 для систем B, A; полную константу устойчивости смешанного комплекса можно рассчитать, если константа устойчивости группы B′ известна. Сложная центральная группа не должна диссоциировать во всем рабочем интервале концентраций. Примерами таких групп являются очень устойчивые ионы $UO_2^{2+}$, $VO^{2+}$, незаряженные галогениды ртути(II) $HgX_2$ [39] и кислоты с сильно отличающимися друг от друга значениями p$K$ (гл. 1, разд. 1 и гл. 5, разд. 4, A). В то же время протонированные формы обрабатываются иногда как сложные лиганды. Многие аминополикарбоксилатные и полиаминные гидроксокомплексы $B_q(OH)_jA_p$ можно рассматривать как полиядерные продукты гидролиза бинарных комплексов $BA_n$ при условии, что последние не диссоциируют [20, 53]. Инертные формы, которые остаются неизменными в течение эксперимента, также рассматриваются как вспомогательные центральные группы, и соответствующим образом определяются константы устойчивости многих внешнесферных комплексов инертных ионов $Co(NH_3)_6^{3+}$ и $Coen_3^{3+}$ [5]. Чатт и его сотрудники [9, 32] использовали такое рассмотрение для определения констант равновесия реакций

$$\begin{matrix}Cl & & \\ & \rangle Pt\diagdown & \\ C_2H_4 & & Cl\end{matrix} \;+ A \longrightarrow \begin{matrix}Cl & & A \\ & \rangle Pt\langle & \\ C_2H_4 & & Cl\end{matrix}$$

Эти реакции можно было изучить потенциометрически, так как инертная сложная центральная группа I лабильна по отношению к ассоциации в *транс*-положении к этиленовому лиганду.

## Д. Реакции замещения

Иногда эксперименты выполняют при таких высоких концентрациях лигандов A и $\mathfrak{A}$, что во всем рабочем интервале концентраций образуется координационно насыщенный комплекс. Если с центральной группой связывается одинаковое число донорных атомов лигандов A и $\mathfrak{A}$, то образование смешанных комплексов можно представить реакциями замещения

$$BA_N + \mathfrak{n}\mathfrak{A} \rightleftarrows BA_{N-\mathfrak{n}}\mathfrak{A}_\mathfrak{n} + \mathfrak{n}A$$

с константами равновесия ${}^R\beta_{N\mathfrak{n}}$. Так как

$$\frac{B}{[BA_N]} = \sum_0^N {}^R\beta_{N\mathfrak{n}} r^\mathfrak{n}, \tag{18-19}$$

где $r = \mathfrak{a}/a$ и

$$\bar{\mathfrak{n}} = \frac{\mathfrak{A} - \sum\limits_0^{\mathfrak{R}} \beta_i h^i \mathfrak{a}}{B} = \frac{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\,{}^R\beta_{N\mathfrak{n}} r^\mathfrak{n}}{\sum\limits_0^{\mathfrak{N}} {}^R\beta_{N\mathfrak{n}} r^\mathfrak{n}}, \tag{18-20}$$

то параметры ${}^R\beta_{N\mathfrak{n}}$ получаются из измерений концентрации непрореагировавшего $BA_N$ или из измерения $\bar{\mathfrak{n}}$ как функции $r$, причем методы расчета совершенно аналогичны изложенным в гл. 5 для расчета констант устойчивости из измерений $b$, $a$ или $\bar{n}$, $a$. Константу устойчивости $\beta_{1n\mathfrak{n}} = {}^R\beta_{N\mathfrak{n}}\beta_{1N0}$ можно рассчитать, если известна полная константа устойчивости $BA_N$. Этот метод применялся для изучения инертных смешанных галогенидных комплексов платины(II) [14] и платины(IV) [48]. Свободная концентрация $\mathfrak{A}$ и, следовательно, $\bar{\mathfrak{n}}$ определялась методом изотопного разбавления. Так как $\bar{n} = N - \bar{\mathfrak{n}}$, то находили свободную концентрацию A и рассчитывали параметры ${}^R\beta_{N\mathfrak{n}}$. Аналогичное рассмотрение было применено для интерпретации потенциометрических измерений более лабильных систем [6, 66, 67] (ср. гл. 18, разд. 2, А).

Реакции замещения (18-19) можно также изучать спектрофотометрически (гл. 18, разд. 2, А), используя измерения

$$\mathscr{E} = \frac{A_s - l(\varepsilon_A a + \varepsilon_{\mathfrak{A}} \mathfrak{a})}{Bl} + \frac{\sum_0^N {}^R\varepsilon_{N\mathfrak{n}} {}^R\beta_{N\mathfrak{n}} r^{\mathfrak{n}}}{\sum_0^N {}^R\beta_{N\mathfrak{n}} r^{\mathfrak{n}}}, \qquad (18\text{-}21)$$

где ${}^R\varepsilon_{N\mathfrak{n}}$ — коэффициент экстинкции $BA_{N-\mathfrak{n}}\mathfrak{A}_{\mathfrak{n}}$. Следовательно, значения ${}^R\varepsilon_{N\mathfrak{n}}$ и ${}^R\beta_{N\mathfrak{n}}$ можно получать из функции $\mathscr{E}(r)$ теми же методами, которые применяются для определения коэффициентов экстинкции и констант устойчивости простых моноядерных форм $BA_n$ из измерений $\mathscr{E}$ и $a$ (гл. 13, разд. 1).

Приведенную выше обработку реакций замещения можно применить к системам комплексов $BA_n\mathfrak{A}_{\mathfrak{n}}$, в которых величина $(n+\mathfrak{n})$ постоянна, но меньше, чем $N$ или $\mathfrak{N}$. Так, смешанные галогенидные комплексы ртути(II) (в которых $n+\mathfrak{n}=2$) существуют в широком диапазоне концентраций галогенидных ионов и могут быть изучены при отсутствии других комплексов, например, методом распределения жидкость-жидкость (гл. 18, разд. 2, Б).

Уравнения (18-19)—(18-21) можно модифицировать для систем, содержащих два лиганда, которые связывают центральную группу с различным, но постоянным числом донорных атомов во всей рабочей области концентраций [43, 72].

## 2. ПРИМЕНЕНИЕ

Смешанные комплексы, близкие к более простым формам, лучше всего изучать с помощью методов, которые требуют наименьшего числа неизвестных параметров и которые легко позволяют найти концентрационные переменные $b$, $h$ или $a$. Таким образом, хотя в принципе для исследования тройных комплексов можно применять многие из методов, описанных в гл. 7—15, широко использовались только потенциометрия и, в несколько меньшей степени, экстракция растворителями и спектрофотометрия. Общую обработку, данную в разд. 1 гл. 18, можно значительно упростить для систем, которые содержат один комплекс или один смешанный комплекс в присутствии простых моноядерных форм. Ниже приводятся некоторые примеры применения различной экспериментальной техники к разнообразным типам систем.

## А. Потенциометрия

*Системы* В, Н, А. Расчет констант устойчивости особенно прост, если измерены $b$, $h$ и $a$ и образуется только один комплекс. Например, при исследовании систем железо(III) — гидроксомонокарбоксилат-ион Перрин [47] определял $b$ с помощью окислительно-восстановительного электрода железо(II) — железо(III) и $h$ — с помощью стеклянного электрода. Если $A \gg B$ и $h \gg \beta_1^H$, то можно использовать соотношение $a \sim \beta_1^H h$. Если образуется один комплекс $B_Q H_J A_P$ в области, где $b \ll B$, то состав комплекса можно получить посредством частных дифференциалов типа

$$\left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg b}\right)_{A,\,h} = Q, \quad \left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg A}\right)_{b,\,h} = P, \quad \left(\frac{\partial \lg B}{\partial \lg h}\right)_{A,\,b} = J - P.$$

Если сосуществует несколько форм, содержащих В, то эти дифференциалы дают средневесовой состав и будут изменяться при изменении концентрации группы В [ср. уравнение (17-168)]. Когда определены значения $Q$, $J$ и $P$, то значение $\beta_{QJP}$ можно легко рассчитать из данных $B$, $H$, $A$, $b$, $h$, $a$, используя уравнения (18-1), (18-2) или (18-3). Таким способом изучались бромидхлоридные комплексы серебра [8].

Однако комплексообразование в системах В, Н, А обычно исследуют потенциометрическим определением $h$ наряду с потенциометрическим [1, 13, 47, 63, 64] или полярографическим [35, 45, 70, 72] определением $b$. Можно даже избежать определения $b$, если $b \sim B$ или если $b$ сохраняет известное постоянное значение [54, 68]. Последнее достигается при использовании насыщенных растворов подходящей соли, например $B\mathfrak{A}$, в присутствии известного избытка $Na\mathfrak{A}$ (ср. гл. 17, разд. 8).

Разработка Шварценбаха [54] ранней работы Каннана и Кибрика по комплексам металлов с дикарбоновыми кислотами [7] часто использовалась как в Цюрихе [2, 40, 55, 57, 58], так и в других местах [15, 16, 25, 29, 35, 64, 68]. Если $B \gg A$, то ионы металлов, протоны и многие полидентатные лиганды, например полиамины или аминополикарбоксилаты, будут образовывать комплексы $B_q H_j A$. Кроме того, поскольку $b \sim B$, то константы устойчивости этих комплексов можно получить, используя уравнения (18-8)—(18-12), как описано в разд. 1, Б гл. 18. Очень важно изменять $B$, чтобы определить, образуются ли полиядерные комплексы. Однако невозможно изменять $B$ при постоянной ионной среде, сохраняя в то же время условие $B \gg A$. Уравнения решаются в предположении, что комплексы моноядерны по отношению к В. Затем это предположение проверяется с помощью титрования при $B \sim A$ [54]. Приближение

$b \sim B$ уже не выполняется, но значения констант устойчивости $\beta_{1j1}$ можно проверить подстановкой в уравнения (18-1)—(18-3). Эти уравнения можно решить относительно трех концентрационных переменных, например относительно $b$, $a$ и $[BH_jA]$, и рассчитать значение $\beta_{1j1}$. Если система действительно моноядерная, то это значение хорошо согласуется со значением, полученным из данных по титрованию при $B \gg A$. Если комплексы $BA_n (n > 1)$ образуются в растворах, где $B < A$ и концентрация смешанных комплексов пренебрежимо мала, то значения $\beta_n$ находят методом, описанным гл. 5.

Обработка систем полиаминных и аминополикарбоксилатных комплексов значительно упрощается, если присутствуют только комплексы $H_jA$, BHA и BA. Если $b$ и значения $\beta_j^H$ известны, то искомые константы устойчивости можно найти графически из измерений $\bar{n}_A$ с помощью линейной функции

$$\frac{\sum_{0}^{J} (\bar{n}_A - j)\beta_j^H h^j}{b\bar{n}_A} = \frac{(1-\bar{n}_A)h}{\bar{n}_A}\beta_{111} - \beta_{101}. \qquad (18\text{-}22)$$

Расчет констант устойчивости из измерений $h$ усложняется, когда значение $b$ неизвестно. В присутствии только комплексов $H_jA$, BA и BHA из уравнений (18-1), (18-2) и (18-3) исключают $a$ и $b$, чтобы получить выражение для $\bar{n}_A$ в виде функции переменных $B$, $A$, $h$, известной константы кислотной диссоциации $\beta_j^H$ и неизвестных констант устойчивости $\beta_{101}$ и $\beta_{111}$. Эти параметры можно получить решением системы уравнений или графическими методами [10, 11, 31].

Если система моноядерная по отношению к В, но не к А, то константы устойчивости форм BHA и $BA_n$ определяют на основании данных $B$, $H$, $A$, $h$ методом Оестерберга [46]. Комбинируя уравнения (18-1) и (18-3), получают

$$\bar{n} = \frac{A - a\sum_{0}^{J}\beta_j^H h^j}{B} \qquad (18\text{-}23)$$

и

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a} = \beta_{111}h + \sum_{1}^{N}\frac{n-\bar{n}}{1-\bar{n}}\beta_n a^{n-1}. \qquad (18\text{-}24)$$

Если предположить, что BHA является единственным комплексом группы В в наиболее кислых растворах, то комбинация

уравнений (18-2) и (18-3) приводит к выражению

$$a = \frac{A(1-\bar{n}_A)}{\sum\limits_0^J (1-j)\beta_j^H h^j}. \qquad (18\text{-}25)$$

Степенным рядом относительно $a$ в уравнении (18-24) можно пренебречь и получить $\beta_{111}$ из уравнений (18-24) и (18-25). При

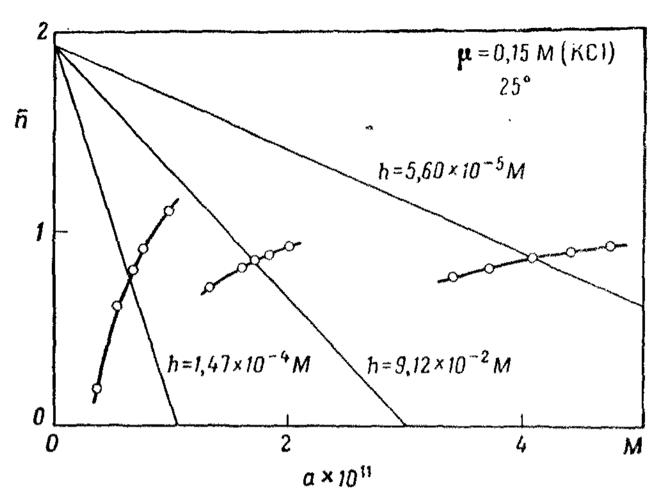



Рис. 94. Определение пары значений $\bar{n}$, $a$ для системы медь (II) — водород — О-фосфорилсерин [46]. Прямые линии проведены через точки $(A/B, 0)$ и $\left(0, A\Big/\sum\limits_0^J \beta_j^H h^j\right)$.

○ величины, рассчитанные по уравнению [18-26].

несколько более низких значениях отношения $h/a$ будут сосуществовать два комплекса ВНА и ВА и из уравнений (18-1), (18-2), (18-3) получают

$$\bar{n} = 1 - \frac{A\bar{n}_A - a\sum\limits_0^J j\beta_j^H h^j}{B\beta_{111} ha}. \qquad (18\text{-}26)$$

Соответствующие значения $\bar{n}$ и $a$ можно получить графически (см. рис. 94). Из уравнения (18-23) следует, что функция $\bar{n}(a)_{B,H,A,h}$ для каждой экспериментальной точки является прямой линией, проходящей через точки $(A/B, 0)$ и

$\left(0, A\Big/\sum\limits_{0}^{J}\beta_j^{\mathrm{H}}h^j\right)$. После определения значения $\beta_{111}$ можно рассчитать функцию $\bar{n}(a)$ для нескольких вероятных значений $a$ с помощью уравнения (18-26). Пересечение этой функции с графическим изображением уравнения (18-23) определяет искомую точку $(\bar{n},\ a)$. Затем значение $\beta_1$ получают из выражения

$$\lim_{a\to 0}\left[\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})a}-\beta_{111}h\right]=\beta_1.$$

При более высоких концентрациях свободного лиганда пары значений $\bar{n}$ и $a$ для систем, в которых наивысшим из присутствующих комплексов является $BA_t$, можно получить аналогично, посредством общего соотношения, соответствующего уравнению (18-26)

$$\bar{n}=t-\frac{\left(A\bar{n}_{\mathrm{A}}-a\sum\limits_{0}^{J}j\beta_j^{\mathrm{H}}h^j\right)\left[(t-1)\beta_{111}ha+\sum\limits_{0}^{t-1}(t-\bar{n})\beta_n a^n\right]}{B\beta_{111}ha}. \quad (18\text{-}27)$$

Затем константы устойчивости $\beta_n$ можно найти из уравнения (18-27) последовательной экстраполяцией [ср. уравнение (5-61)].

*Системы* B, $\mathfrak{B}$, H, A. Шварценбах и Андерегг [56] использовали ион ртути(II) в качестве вспомогательной центральной группы $\mathfrak{B}$ для изучения аминополикарбоксилатных комплексов ионов другого металла B. Системы предполагались моноядерными по отношению к B и $\mathfrak{B}$. Поскольку константы устойчивости $\beta_{1\mathfrak{j}\mathfrak{n}}$ комплексов $HgH_{\mathfrak{j}}A_{\mathfrak{n}}$ и константа равновесия реакции

$$Hg^{2+}+Hg\ (ж)\rightleftarrows Hg_2^{2+}$$

определены заранее, то концентрацию свободного лиганда можно было рассчитать из потенциометрических измерений $h$ и концентраций $\mathfrak{b}$ свободных ионов ртути(II). Затем можно было рассчитать значения [ср. уравнение (4-15)]

$$\bar{n}=\frac{A-a\sum\limits_{0}^{J}\beta_j^{\mathrm{H}}h^j-\mathfrak{b}\sum\limits_{0}^{\mathfrak{J}}\sum\limits_{1}^{\mathfrak{N}}\mathfrak{n}\beta_{1\mathfrak{j}\mathfrak{n}}h^{\mathfrak{j}}a^{\mathfrak{n}}}{B} \qquad (18\text{-}28)$$

и найти искомые константы устойчивости $\beta_{1jn}$ из функций $\bar{n}(a)_h$ с помощью уравнения (18-13). В качестве вспомогательной центральной группы при полярографическом исследовании кислых цитратных комплексов магния и кобальта применялся ион кадмия [35].

*Системы* B, H, A, $\mathfrak{A}$. Смешанные комплексы $BA_n\mathfrak{A}_{\mathfrak{n}}$, которые содержат два типа лигандов, могут быть изучены мето-

дом замещения лиганда, предложенным Фронеусом (см. гл. 4, разд. 4, Б) при условии, что лиганд $\mathfrak{A}$ полностью замещает $A$ при подходящих концентрациях и что концентрацию $\mathfrak{a}$ свободного лиганда можно измерить [3, 18, 19]. В качестве замещающих лигандов применялись аммиак и ацетат-ионы; их равновесные концентрации были рассчитаны из потенциометрических измерений концентрации водородных ионов. Если смешанные комплексы, содержащие как В, так и Н, не образуются, то сумму $\sum_{0}^{N} \beta_{1n0}a^n$ можно получить из измерений $\bar{\mathfrak{n}}(A, \mathfrak{a})_{B=0}$ с помощью уравнения (4-25). Так как

$$\mathfrak{A} - \sum_{0}^{3} \beta_j h^j \mathfrak{a} = \bar{\mathfrak{n}}B = b \sum_{0}^{N} \sum_{0}^{\mathfrak{N}} \mathfrak{n}\beta_{1n\mathfrak{n}} a^n \mathfrak{a}^{\mathfrak{n}}, \qquad (18\text{-}29)$$

то

$$\lim_{\mathfrak{a}\to 0} \frac{B\bar{\mathfrak{n}}_{B=0}}{b\mathfrak{a}} = \sum_{0}^{N} \beta_{1n0}a^n \left( \lim_{\mathfrak{a}\to 0} \frac{\bar{\mathfrak{n}}_{B=0}}{\mathfrak{a}} \right)_A.$$

Кроме того, так как $A = a$, то константу устойчивости комплексов $BA_n\mathfrak{A}$ можно получить из функции $\sum_{0}^{N} \beta_{1n1}a^n (A)$ обычными методами.

Система с замещением лиганда использовалась также Уоттерсом [66], который изучил систему В; А, $\mathfrak{A}$ с $N = \mathfrak{N} = 2$ (см. гл. 18, разд. 1, Д). Концентрация этилендиамина $\mathfrak{A}$ определялась потенциометрическим измерением концентрации водородных ионов. Предполагалось, что лиганд А (оксалат-ион) не взаимодействовал с протонами при данных экспериментальных условиях. Значения $\beta_{101}$ и $\beta_{102}$ могли быть получены независимо. Константы устойчивости $\beta_{111}$ и $\beta_{120}$ были найдены решением системы уравнений для растворов, содержащих значительный избыток $\mathfrak{A}$. Затем предполагалось, что

$$\bar{n} = \bar{\mathfrak{n}} - 2$$

и что в системе присутствовали только $BA_2$, $B\mathfrak{A}_2$ и $BA\mathfrak{A}$. Приближенное значение $\beta_{110}$ было получено при использовании растворов, в которых $\bar{n} + \bar{\mathfrak{n}} = 1{,}5$, и предполагалось, что $\bar{n} = A/B$. Этот метод легко применим к системам, в которых $N = \mathfrak{N} = 3$ [67].

### Б. Методы двухфазного распределения

*Растворимость.* Прямой метод растворимости (гл. 9, разд. 2, А) легко модифицировать для исследования смешанных комплексов, моноядерных относительно В. Например, раство-

римость труднорастворимого комплекса $BA_c$ в присутствии водородных ионов определяется выражением

$$B = \sum_0^J \sum_0^N [BH_jA_n] = \mathscr{S}_c \sum_0^J \sum_0^N \beta_{1jn} h^j a^{n-c}, \qquad (18\text{-}30)$$

где $\mathscr{S}_c$ — произведение растворимости $BA_c$. Поэтому константы устойчивости получают интерполяцией данных $B$, $h$, $a$ или при постоянном $a$, или при постоянном $h$ (гл. 18, разд. 1, А). Измерения растворимости формы $BA_c$ в растворах, содержащих второй лиганд $\mathfrak{A}$, обрабатываются аналогично. Подобным образом были изучены смешанные иодидтиоцианатные комплексы меди(II) и смешанные галогенидные комплексы в присутствии таких концентраций лигандов, которые допускали приближение $A \sim a$ и $\mathfrak{A} \sim \mathfrak{a}$ [17]. Обработка значительно упрощается, если образуются только BA и BA $\mathfrak{A}$ [26, 45, 74].

Константы устойчивости комплексов $BH_jA_n$ можно в принципе получить методом конкурирующей растворимости (гл. 9, разд. 3). Так как растворимость соли $B\mathfrak{A}_c$ в растворе, содержащем A и H, определяется выражением

$$B = \mathfrak{S}_c \mathfrak{a}^{-c} \left(1 + \sum_0^J \sum_1^N \beta_{1jn} h^j a^n + \sum_0^{\mathfrak{J}} \sum_1^{\mathfrak{N}} \beta_{1\mathfrak{j}\mathfrak{n}} h^{\mathfrak{j}} \mathfrak{a}^{\mathfrak{n}}\right) \qquad (18\text{-}31)$$

[ср. уравнение (9-25)], то значения $\beta_{1jn}$ можно рассчитать из измерений $B(h, a, \mathfrak{a})$ при условии, что константы устойчивости системы B, $\mathfrak{A}$, H были определены независимо.

*Распределение жидкость-жидкость в системах* B, H, A и B, H, A, $\mathfrak{A}$. Ацидо- или гидроксокомплексы ионов металлов и органических лигандов можно изучать методом экстракции растворителями при условии, что между водной и органической фазами распределяется одна или несколько форм $B_qH_jA_p$ ($j \gtrless 0$; $p \gg 1$). Для простоты рассмотрим только системы, моноядерные по отношению к B. Коэффициент распределения центральной группы определяется выражением

$$q_B = \frac{B_o}{B} = \frac{\sum_0^J \sum_0^N [BH_jA_n]_o}{\sum_0^J \sum_0^N [BH_jA_n]} = \frac{\sum_0^J \sum_0^N \mathscr{P}_{1jn} \beta_{1jn} h^j a^n}{\sum_0^J \sum_0^N \beta_{1jn} h^j a^n}, \qquad (18\text{-}32)$$

где $\mathscr{P}_{1jn}$ — константа распределения формы $BH_jA_n$. Функцию $q_B(h, a)$ можно анализировать методами, подобными тем, которые изложены в разд. 1, А гл. 18, но так как в органической фазе могут существовать только незаряженные формы, то возможно некоторое упрощение.

Ридберг [49] и Силлен [59] показали, что комплексы ионов металла в $B^{c+}$ с моноосновным экстрагентом НА удобно записывать в форме $B(HA)_nH_{-x}$, где $x$ является переменным целым

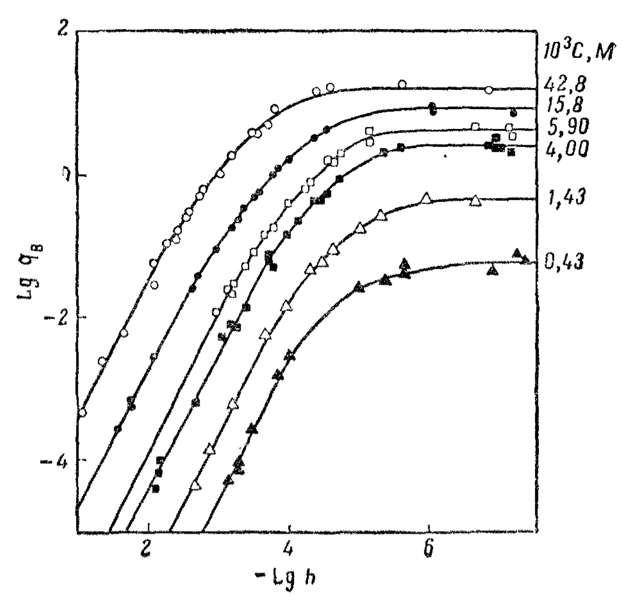



Рис. 95. Функции $\lg q_B(\lg h)_C$ для системы уран (VI) — ацетилацетон — хлороформ, в которой образуются смешанные комплексы $BH_jA_n$ [50].

числом, определяемым из выражения

$$j = n - x.$$

Поэтому экстрагирующейся формой является комплекс $B(HA)_nH_{-c}$, и уравнение (18-32) можно привести к виду

$$q_B = \frac{\sum\limits_0^N [B(HA)_n H_{-c}]_o}{\sum\limits_0^N \sum\limits_0^X [B(HA)_n H_{-x}]} = \frac{\sum\limits_0^N \mathscr{P}_{nc}\beta_{nc}C^n h^{-c}}{\sum\limits_0^N \sum\limits_0^X \beta_{nx}C^n h^{-x}}, \qquad (18\text{-}33)$$

где $\mathscr{P}_{nc}$ — константа распределения формы $B(HA)_nH_{-c}$, $\beta_{nx}$ — полная константа устойчивости $B(HA)_nH_{-x}$; $C$ — равновесная концентрация НА в водной фазе; $X$ — максимальное значение $x$. Таким образом, $q_B$ является функцией $C$ и $h$ (см. рис. 57 и 95). Для систем, в которых $A \gg B$ и $v_0 = v$, значение $C$

определяется уравнением

$$C = \frac{A_l}{\mathscr{P}_{\text{HA}} + 1 + 1/\beta_1^{\text{H}} h} \tag{18-34}$$

[ср. уравнение (10-20)]. Из уравнения (18-33) следует

$$\frac{1}{q_{\text{B}} h^c} = \frac{\sum_0^N \sum_0^X \beta_{nx} C^n h^{-x}}{\sum_0^N \mathscr{P}_{nc} \beta_{nc} C^n} = \sum_0^X f_x h^{-x}, \tag{18-35}$$

где члены

$$f_x = \frac{\sum_0^N \beta_{nx} C^n}{\sum_0^N \mathscr{P}_{nc} \beta_{nc} C^n}$$

являются функциями от $C$. Значения $f_x$ при заданных $C$ можно получить из функций $(1/q_{\text{B}} h^c)_C$ методом подбора и совмещения кривых [22, 59] или последовательными линейными экстраполяциями [49, 50]. Далее, по определению $\beta_{00} = 1$ и константы устойчивости $\beta_{n0} (n > 0)$ для комплексов $\text{B(HA)}_n$, вероятно, равны нулю. Затем

$$f_0^{-1} = \sum_0^N \mathscr{P}_{nc} \beta_{nc} C^n$$

и произведение $\mathscr{P}_{nc} \beta_{nc}$ можно получить из функции $f_0^{-1}(C)$. Так как

$$f_x f_0^{-1} = \sum_0^N \beta_{nx} C^n,$$

константу устойчивости любого комплекса, который присутствует в заметных концентрациях, можно получить, анализируя функции $f_x f_0^{-1}(C)$ для всех значений $x$, полученных по уравнению (18-35).

Этот метод был применен к системам, содержащим ацидо- и гидроксокомплексы ацетилацетоната [50], салицилата [22] и метоксибензоата [22] уранила (VI).

Этот метод в принципе можно применять для изучения систем, в которых смешанные комплексы, содежащие органический растворитель, присутствуют в водной фазе [49, 50]. Однако так как в некоторых случаях измерения коэффициента распределения страдают неточностью [51, 52], то необходимо вводить

минимальное число параметров для описания экспериментальных данных.

Измерения распределения лиганда можно использовать при изучении смешанного комплексообразования в системах, содержащих незаряженный лиганд и макроконцентрации группы B. Можно определить значение $\bar{n}$ (гл. 10, разд. 3, Б) и найти константы устойчивости из функции $\bar{n}(h, a)$ (гл. 18, разд. 1, Б). Лукас, Хеппер и Винштейн [37] измерили коэффициент распределения

$$q_A = \frac{a_0}{a + [BA] + [BAOH]} = \frac{\mathcal{P}_A}{1 + \beta_1 b + \beta_{111} b/h} \qquad (18\text{-}36)$$

для системы ртуть(II) — циклогексан, которая по предположению содержала только два комплекса BA и BAOH. Значения $b$ и, следовательно, константы устойчивости были определены методом последовательного приближения. Константы устойчивости смешанного полиядерного комплекса $Cu_2(OH)_2py_4$ таким же способом были рассчитаны из измерений коэффициента распределения пиридина [34].

Комплексы $BH_jA_n$, которые не экстрагируются органическим растворителем, можно изучать с помощью методов, аналогичных описанным в разд. 2, А гл. 10, применяя вспомогательный лиганд $\mathfrak{A}$. Если распределяется один комплекс $B\mathfrak{A}_c$, а в водной фазе не обнаруживаются комплексы $BA_n$, то

$$\left[\frac{(q_B)_{a=0} - q_B}{q_B a}\right]_{\mathfrak{a}} = \sum_0^J \sum_1^N \beta_{1jn} h^j a^{n-1} = F_1 \qquad (18\text{-}37)$$

[ср. уравнения (10-51) и (18-4)]. Следовательно, константы устойчивости систем B, A, H можно находить из измерений $q$ в $(h, a, \mathfrak{a})$, применяя уравнение (18-37). Такими методами были получены константы устойчивости в системах

$H_z(PO_4)^{3-z}$ — Th(IV), $H_z(PO_4)^{3-z}$ — U(VI) и $HSO_4^-$ — Th(IV) [61, 76].

*Распределение жидкость-жидкость в системах* B, A, $\mathfrak{A}$ Маркусом [38, 39] была детально изучена экстракция растворителями смешанных галогенидных комплексов ртути(II) $BA_n\mathfrak{A}_n$. Незаряженные распределяющиеся формы $BA_2$, $BA\mathfrak{A}$ и $B\mathfrak{A}_2$ были настолько устойчивы, что совершенно недиссоциировали в водных растворах при $A + \mathfrak{A} = 2B$. При этих условиях комплексообразование можно рассматривать как реакцию замещения (гл. 18, разд. 1, Д). Тогда [38]

$$q_B = \frac{\mathcal{P}_{20}[BA_2] + \mathcal{P}_{111}[BA\mathfrak{A}] + \mathcal{P}_{102}[B\mathfrak{A}_2]}{[BA_2] + [BA\mathfrak{A}] + [B\mathfrak{A}_2]} \qquad (18\text{-}38)$$

и для равных объемов фаз отношение исходной концентрации лигандов определяется выражением

$$\frac{\mathfrak{A}_i}{A_i}=\frac{\mathfrak{A}+\mathfrak{A}_o}{A+A_o}=\frac{2[B\mathfrak{A}_2](1+\mathscr{P}_{102})+[BA\mathfrak{A}](1+\mathscr{P}_{111})}{2[BA_2](1+\mathscr{P}_{120})+[BA\mathfrak{A}](1+\mathscr{P}_{111})}. \quad (18\text{-}39)$$

Значение $\mathscr{P}_{111}$ можно получить, работая при очень низких или очень высоких значениях $\mathfrak{A}_i/A_i$. Когда $\mathfrak{A}_i/A_i \to 0$, то $[B\mathfrak{A}_2]\to 0$ и следует рассматривать только два комплекса $BA_2$ и $BA\mathfrak{A}$.

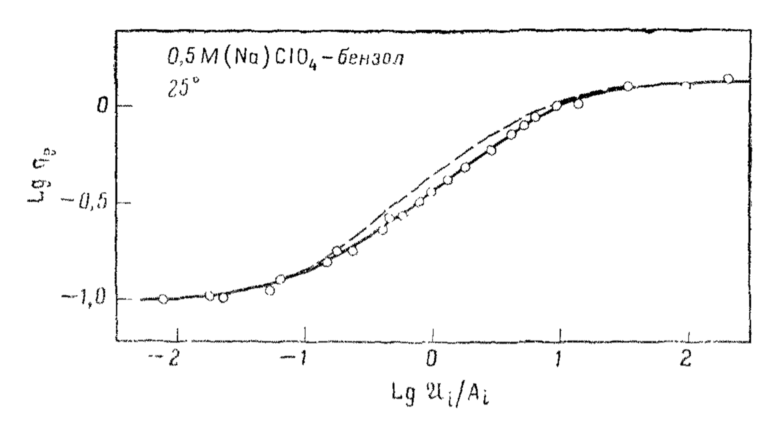



Рис. 96. $\lg q_B$ как функция $\lg \mathfrak{A}_i/A_i$ для системы ртуть (II) — хлорид — бромид [38]. Сплошная линия рассчитана для $\lg \mathscr{P}_{111}$ — $-0{,}42$ и $\lg(\beta_{111})^2/\beta_{120}\beta_{102}=2{,}0$. Пунктирная линия рассчитана для $\lg(\beta_{111})^2/\beta_{120}\beta_{102}=0$.

Концентрации этих двух форм можно исключить из уравнений (18-38) и (18-39), чтобы получить выражение для $q_B$ в зависимости от переменной $\mathfrak{A}_i/A_i$ и двух констант распределения. Так как $\mathscr{P}_{120}$ определяется независимо, можно рассчитать $\mathscr{P}_{111}$. Эту величину проверяют аналогичной обработкой данных для растворов, в которых $\mathfrak{A}_i/A_i\to\infty$ и $[BA_2]\to 0$. После определения $\mathscr{P}_{111}$ рассчитывают константу равновесия

$$K=\frac{[BA\mathfrak{A}]^2}{[BA_2][B\mathfrak{A}_2]}=\frac{(^R\beta_{21})^2}{^R\beta_{22}}=\frac{(\beta_{111})^2}{\beta_{120}\beta_{102}} \quad (18\text{-}40)$$

из измерений в концентрационной области $\mathfrak{A}_i \sim A_i$, где сосуществуют три комплекса. Исключение членов, относящихся к свободным концентрациям, из уравнений (18-38) —(18-40) дает выражение для $q_B$ в зависимости от $\mathfrak{A}_i/A_i$, $K$ и трех известных констант распределения. На рис. 96 показана зависимость

$\lg q_B$ от $\lg \mathfrak{A}_i/A_i$ для смешанных хлоридбромидных комплексов ртути(II).

При $A+\mathfrak{A}>2B$ могут образоваться комплексы $BA_n\mathfrak{A}_n$ с $2<(n+\mathfrak{n})\leqslant 4$. Маркус [39] измерил $q_B$ как функцию отношения $r=\mathfrak{a}/a$ концентраций свободных ионов иода и брома. Общие концентрации ртути(II) в каждой фазе определяются выражениями

$$B_0=\mathfrak{U}\left(\mathscr{P}_{120}+\mathscr{P}_{111}{}^R\beta_{21}r+\mathscr{P}_{102}{}^R\beta_{22}r^2\right)=\mathfrak{U}\mathfrak{f} \qquad (18\text{-}41)$$

и

$$B=([BA_2]+[BA\mathfrak{A}]+[B\mathfrak{A}_2])+([BA_3]+\ldots+[B\mathfrak{A}_3])+$$
$$+([BA_4]+\ldots+[B\mathfrak{A}_4])=\mathfrak{U}\sum_{x=2}^{x=4}\frac{\beta_{1x0}}{\beta_{120}}f_x a^{x-2}, \qquad (18\text{-}42)$$

где $\mathfrak{U}=[BA_2]$, а $f_x=\sum_{n=0}^{n=x}{}^R\beta_{xn}r^n$. Таким образом,

$$\frac{\mathfrak{f}}{q_B}=\sum_{x=2}^{x=4}\frac{\beta_{1x0}}{\beta_{120}}f_x a^{x-2}, \qquad (18\text{-}43)$$

где члены $\mathfrak{f}$ и $f_x$ являются функциями $r$. Так как $\mathfrak{f}$ и $\beta_{1x0}$ определяются независимо, то значения $(f_x)_r$ можно найти из функций $q_B(a)_r$, затем искомые значения констант равновесия находят из функций $f_3(r)$ и $f_4(r)$; проверка значения $\beta_{111}$ производится с помощью функции $f_2(r)$. Параметры можно получить аналогично интерполяцией данных при постоянном $a$ и анализом функций $q_B(r)_a$ (ср. гл. 18, разд. 1, Д).

Маркус получил константы устойчивости иодидбромидных комплексов ртути(II) из измерений коэффициента распределения иодид-иона [39]. Для равных объемов фаз справедливо выражение

$$q_{\mathfrak{A}}=\frac{\mathfrak{A}_o}{\mathfrak{A}_i-\mathfrak{A}_o}, \qquad (18\text{-}44)$$

где

$$\mathfrak{A}_o=\mathscr{P}_{111}[BA\mathfrak{A}]+2\mathscr{P}_{102}[B\mathfrak{A}_2]=\mathfrak{U}r\left(\mathscr{P}_{111}{}^R\beta_{21}+2\mathscr{P}_{102}{}^R\beta_{22}r\right). \qquad (18\text{-}45)$$

Если измерения выполнены в областях, где $\mathfrak{A}$ очень мало, то комплексами, содержащими более одного иодид-иона, можно пренебречь. Точно так же, если $\mathfrak{A}$ относительно велико, можно пренебречь формами $BA_n\mathfrak{A}$. В этих случаях неизвестные переменные $\mathfrak{U}$ и $r$ следует исключить из уравнения (18-45) и составить уравнение баланса масс относительно $\mathfrak{A}_i$ и $B_i$, а затем найти константы устойчивости. В промежуточной области концентраций, где сосуществуют $BA_n\mathfrak{A}$ и $BA_n\mathfrak{A}_2$, данные можно анализировать методом последовательного приближения.

*Ионный обмен.* Интерпретация ионообменных коэффициентов распределения для систем смешанных комплексов крайне трудна. Однако метод катионного обмена является удобным способом определения $b$ в системах, для которых можно предположить, что в заметной мере распределяется только свободная центральная группа. Таким способом были изучены ацидокомплексы плутония(III) с ЭДТА [41] и америция(III) с ЭДТА и оксалат-ионом [42]. Потенциметрические измерения $h$ также позволяют найти значения $a$; данные $B$, $b$, $h$, $a$ анализируются, как описано в гл. 18, разд. 1, А.

### В. Спектрофотометрия и родственные методы

В общем случае интерпретация оптической плотности и аналогичных свойств для систем смешанных комплексов крайне трудна вследствие появления в расчетных формулах ряда неизвестных факторов интенсивности. По-видимому, в этом случае нельзя использовать строгий метод, описанный в гл. 18, разд. 1, В, это потребовало бы измерений крайне высокой точности и было бы очень трудоемко. Пока применение спектрофотометрии для исследования тройных комплексов ограничено системами, в которых существует лишь очень мало комплексов, или системами, в которых по реакциям замещения образуются смешанные комплексы (гл. 18, разд. 1, Д).

Реакции замещения между $\mathfrak{A}$ и $BA_N$ были изучены Уоттерсом и его сотрудниками [12, 70], Ньюменом и Хьюмом [43, 44] и другими авторами [24, 27]. Обработку данных $\mathfrak{E}$, $r$, изложенную в разд. 1, Д гл. 18, можно упростить, если присутствует лишь небольшое число комплексов или если измерения выполнены при такой длине волны, когда некоторые из коэффициентов экстинкции равны нулю. Если присутствуют только две формы $BA_N$ и $BA_{N-1}\mathfrak{A}$, то значения ${}^{R}\varepsilon_{N1}$ и ${}^{R}\beta_{N1}$ можно найти из наклона и пересечения с осью ординат графически изображенной линейной зависимости $(\mathfrak{E} - {}^{R}\varepsilon_{N0})/r$ от $\mathfrak{E}$ [ср. уравнения (13-7) и (18-21) и рис. 97]. Если сосуществует несколько комплексов, то константы устойчивости можно найти методом последовательной экстраполяции [43]. Этот метод применялся для ряда комплексов меди и никеля с бидентатными лигандами [12, 24, 27, 67, 70], а также к системе хлоридбромидных комплексов висмута [44]. Аналогичное изучение смешанных галогенидных комплексов ртути(II) было выполнено с помощью рамановской спектроскопии (см. гл. 13, разд. 3). Эта обработка также применялась к системе медь(II) — аммиак — пирофосфат-ион, которая содержит как моно-, так и бидентатный лиганды [72].

Метод реакции замещения нельзя использовать для систем В, Н, А или для систем В, А, 𝔄, в которых образуются комплексы с различным числом лигандов, связанных с центральным ионом В, например ВА𝔄 в присутствии ВА или $BA_2$𝔄. Однако можно определять значения констант замещения $^R\beta_{N\mathfrak{n}}$

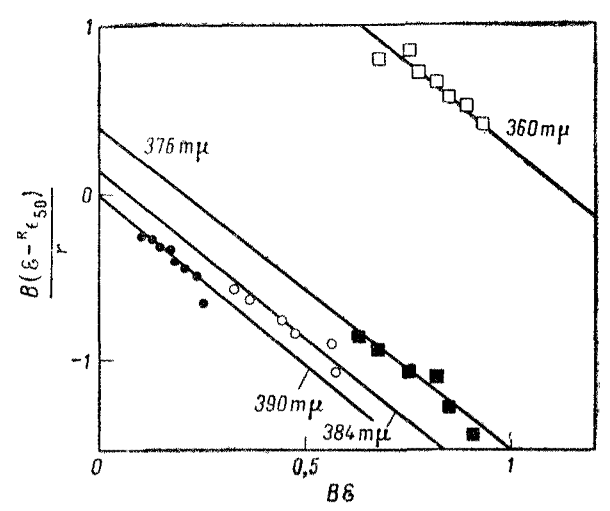



Рис. 97. Использование графиков зависимостей $B(\mathscr{E} - {}^R\varepsilon_{50})/r$ от $B\mathscr{E}$ для определения констант равновесия реакции замещения $BiBr_5^{2-} + Cl^- \rightleftarrows BiBr_4Cl^{2-} + Br^-$ [44].

для систем В, А, 𝔄, используя растворы с высокими значениями $(a + \mathfrak{a})$. Затем найденные $^R\beta_{N\mathfrak{n}}$ константы можно использовать для расчета констант устойчивости комплексов $BA_n\mathfrak{A}_\mathfrak{n}$ $(n + \mathfrak{n} < N)$, образующихся в растворах, которые содержат меньшую концентрацию лиганда [67, 72]. Если этот метод неприменим, то константы устойчивости одного или самое большее двух смешанных комплексов можно получить алгебраическим решением уравнения (18-15) или аналогичного уравнения для систем В, А, 𝔄 [4, 23, 36, 61]. Винк [65] использовал комбинацию этого метода с упрощенной обработкой, приведенной в разд. 1, В гл. 18 для исследования гидроксокомплексов меди(II) с этилендиамином. Однако алгебраическое решение уравнений для оптической плотности крайне трудно, если образуется более одного или двух комплексов.

Спектрофотометрия является более ценным методом, если ее использовать в сочетании с вспомогательной группой для измерения свободной концентрационной переменной (ср. гл. 13,

разд. 1, Г). Например, тиоцианат-ион использовался в качестве вспомогательного лиганда для спектрофотометрического определения $b$ в системе железо(III) — протон — цитрат [30]. Точно так же железо(III) использовалось в качестве вспомогательной центральной группы для измерения концентрации свободного тиоцианат-иона при изучении тиоцианатгалогенидных систем ртути(II) [75].

Электрографические измерения (комбинация электромиграции и хроматографии) могут быть описаны уравнениями, аналогичными уравнению (18-15), в которых $\mathcal{E}$ является средней ионной подвижностью центральной группы, а $\varepsilon_{1jn}$ — ионной подвижностью $BH_jA_n$. Степанов и Шведов [60] изучили этим способом ацидокомплексы цитратов лантанидов и нашли константы устойчивости методом последовательной экстраполяции. Аналогичным образом можно использовать кинетические данные; например, константы устойчивости системы пепсин — альбумин — протон были рассчитаны из зависимости скорости реакции взаимодействия пепсина с альбумином от концентрации водородных ионов [6а].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Agren A., Acta Chem. Scand., **8**, 1059 (1954).
2. Agren A., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **38**, 1920 (1955).
3. Ahrland S., Acta Chem. Scand., **5**, 1151 (1951).
4. Bennett W. E., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1290 (1957).
5. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., Eds., Stability Constants of Metal-ion Complexes; Part I., Organic Ligands; Part II. Inorganic Ligands, Chemical Society, London, 1957—1958.
6. Bjerrum N., Bull. soc. chim. Belges, **57**, 432 (1948).
6а. Bull H. B., Currie B. T., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2758 (1949).
7. Cannan R. K., Kibrick A., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2314 (1938).
8. Chateau M. H., Hervier B., J. chim. phys., **54**, 356 (1957).
9. Chatt J., Gamlen G. A., J. Chem. Soc., **1956**, 2371.
10. Datta S. P., Leberman R., Rabin B. R., Trans. Faraday Soc., **55**, 2140 (1959).
11. Datta S. P., Rabin B. R., Trans. Faraday Soc., **52**, 1123 (1956).
12. DeWitt R., Watters J. I., J. Am. Chem. Soc., **76**, 3810 (1954).
13. Dobbie H., Kermack W. O., Biochem. J., **59**, 246, 257 (1955).
14. Dunning W. W., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5566 (1959).
15. Durham E. J., Ryskiewich D. P., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4812 (1958).
16. Felder E., Rescigno A., Radica R., Gazz. chim. ital., **85**, 453 (1955).
17. Фридман Я. Д., Сарбаев Д. С., ЖНХ, **4**, 835 (1959).
18. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **4**, 72 (1950).
19. Fronaeus S., Acta Chem. Scand., **5**, 139 (1951).
20. Gustafson R. C., Richard C., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1526 (1960).

21. Hofmann K. A., Wagner H., Z. Elektrochem., **15**, 441 (1909).
22. Hök-Bernström B., Acta Chem. Scand., **10**, 163 (1956).
23. Holloway F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 224 (1952).
24. Janssen M. J., Rec. trav. chim., **75**, 1411 (1956); **76**, 827 (1957).
25. Jonassen H. B., Westerman L., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4275, 6581 (1959).
26. Keefer R. M., Andrews L. J., J. Am. Chem. Soc., **71**, 1723 (1949).
27. Kida S., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 805 (1956).
28. Koryta J., Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2903 (1959).
29. Lambert S. M., Watters J. I., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4262 (1957).
30. Lanford O. E., Quinan J. R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2900 (1948).
31. Leberman R., Rabin B. R., Trans. Faraday Soc., **55**, 1660 (1959).
32. Leden I., Chatt J., J. Chem. Soc., **1955**, 2936.
33. Lefebvre J., J. chim. phys., **54**, 553, 581, 601 (1957).
34. Leussing D. L., Hansen R. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4270 (1957).
35. Li N. C., Lindenbaum A., White J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 122 (1959).
36. Lister M. W., Rivington D. E., Canad. J. Chem., **33**, 1591, 1603 (1955).
37. Lucas H. J., Hepner F. R., Winstein S., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3102 (1939).
38. Marcus Y., Acta Chem. Scand., **11**, 610 (1957).
39. Marcus Y., Acta Chem. Scand., **11**, 811 (1957).
40. Martell A. E., Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **39**, 653 (1956).
41. Москвин А. И., Артюхин П. И., ЖНХ, **4**, 269 (1959).
42. Москвин А. И., Халтурин Г. Ф., Гельман А. Д., Радиохимия, **1**, 141 (1959).
43. Newman L., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4571 (1957).
44. Newman L., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4581 (1957).
45. Newman L., Hume D. N., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5901 (1959).
46. Österberg R., Arkiv Kemi, **13**, 393 (1959).
46a. Österberg R., Acta Chem. Scand., **14**, 471 (1960).
47. Perrin D. D., J. Chem. Soc., **1959**, 1710.
48. Poë A. J., Vaidya M. S., J. Chem. Soc., **1960**, 118.
49. Rydberg J., Arkiv Kemi, **8**, 101 (1955).
50. Rydberg J., Arkiv Kemi, **8**, 113 (1955).
51. Rydberg J., Acta Chem. Scand., **14**, 157 (1960).
52. Rydberg J., Sullivan J. C., Acta Chem. Scand., **13**, 2057 (1959).
53. Ryland L. B., Ronay G. S., Fowkes F. M., J. Phys. Chem., **62**, 798 (1958).
54. Schwarzenbach G., Helv. Chim. Acta, **33**, 947 (1950).
55. Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. Chim. Acta, **31**, 1029 (1948).
56. Schwarzenbach G., Anderegg G., Helv. Chim. Acta, **40**, 1773 (1957).
57. Schwarzenbach G., Anderegg G., Sallman R., Helv. Chim. Acta, **35**, 1785 (1952).
58. Schwarzenbach G., Maissen B., Ackermann H., Helv. Chim. Acta, **35**, 2333 (1952).
59. Sillén L. G., Acta Chem. Scand., **10**, 803 (1956).
60. Степанов А. В., Шведов В. П., Радиохимия, **1**, 668 (1959).
61. Thamer B. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4298 (1957).
62. Vanderzee C. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4806 (1952).
63. Vanderzee C. E., Rhodes D. E., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3552 (1952).

64. Van Wazer J. R., Campanella D. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 655 (1950).
65. Vink H., Arkiv Kemi, **11**, 9 (1957).
66. Watters J. I., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1560 (1959).
67. Watters J. I., DeWitt R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1333 (1960).
68. Watters J. I., Lambert S. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3201 (1959).
69. Watters J. I., Lambert S. M., Loughran E. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 3651 (1957).
70. Watters J. I., Loughran E. D., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4819 (1953).
71. Watters J. I., Mason J. G., J. Am. Chem. Soc., **78**, 285 (1956).
72. Watters J. I., Mason J. G., Aaron A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5212 (1953).
73. Watters J. I., Mason J. G., Schupp A. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5782 (1956).
74. Яцимирский К. Б., Панова В. Е., ЖНХ, **22**, 1329 (1952).
75. Яцимирский К. Б., Тухлов Б. Д., ЖОХ, **26**, 356 (1956).
76. Zebroski E. L., Alter H. W., Heumann F. K., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646 (1951).

*Дополнение*

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Д. И. Рябчиков*, *И. Н. Маров* *

Систематические работы по определению состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах проводились многими исследователями. Работа Остромысленского [1] является одной из самых первых работ в этой области, выполненных в России. Остромысленский предложил метод определения состава соединения, образующегося в растворе. Растворы реагирующих веществ смешиваются в различных соотношениях, но при этом сумма концентраций остается одинаковой. Используя закон действия масс, он показал, что количество соединения $B_nA_m$ достигнет максимума в том опыте, где реагирующие компоненты смешаны в отношениях, в которых они реагируют друг с другом. Много позже французский исследователь Жоб опубликовал работу, теоретическая часть которой по существу совпадает с работой Остромысленского.

Равновесия в растворах комплексных соединений изучались А. А. Гринбергом и сотрудниками [2]. На примерах комплексных соединений платины ими разработаны представления о сольватационных процессах в растворах комплексных соединений. Гринберг и Рябчиков [3, 4, 5] потенциометрическим методом изучили равновесие в системах

$$[Pt(NH_3)_2(OH)_2] + 2X^- \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2X_2] + 2OH^-.$$

Они определили константы равновесия

$$K = \frac{[Pt(NH_3)_2X_2][OH^-]^2}{[Pt(NH_3)_2(OH)_2][X^-]^2}$$

для $X = Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $SCN^-$, $C_5H_5N$, $NO_2^-$, $S_2O_3^{2-}$, $SCN_2H_4$. Однако впоследствии равновесиями в растворах таких типичных комплексных соединений, как платиновые, занимались мало и основное внимание уделялось определению констант устойчивости комплексных соединений, в которых центральный ион не является элементом платиновой группы. Поэтому созда-

* Авторы выражают благодарность В. К. Беляевой за помощь при составлении настоящей статьи.

лось в известной степени парадоксальное положение, когда наиболее типичные комплексообразователи (элементы платиновой группы) оказались наименее исследованными количественно. Следует отметить, что в последнее время интерес к количественному изучению платиновых комплексов возрос, и Гринбергом с сотрудниками получен в этом отношении ценный материал.

В работах Бабко и сотрудников [6] в значительной степени развит метод сдвига равновесия, предложенный Бодлендером. В качестве измеряемого свойства системы использовалось главным образом изменение оптической плотности растворов при комплексообразовании. Исследования Бабко обобщены в его монографии «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах».

Некоторые методы определения констант устойчивости комплексных соединений были разработаны Яцимирским [7]. Им рассмотрен также вопрос о получении термодинамических характеристик комплексообразования в растворе. Часто необходимо знать зависимость констант устойчивости от ионной силы раствора. В работе [8] на примерах галогенидных и псевдогалогенидных комплексов показана применимость уравнения Дэвиса для оценки изменения констант устойчивости при изменении ионной силы раствора вплоть до ионной силы $\mu = 0{,}8\,M$. Васильев [9] нашел, что зависимость константы устойчивости от ионной силы монороданидного комплекса железа(III) в широком интервале величин ионной силы $\mu = 0{,}3 - 5{,}0\,M$ удовлетворительно описывается уравнением типа Дебая — Хюккеля

$$\mathrm{p}K_c = \mathrm{p}^T K - \frac{\Delta z^2 A \mu^{1/2}}{1 + 1{,}6\mu^{1/2}} + b\mu \qquad (1)$$

с одним индивидуальным параметром (не считая $\mathrm{p}^T K$). Он показал применимость этого уравнения к комплексам различного заряда и с разным числом лигандов. В работе [10] показано, что влияние ионной силы на константы устойчивости складывается из двух эффектов: собственно солевого эффекта и взаимодействия компонентов изучаемого равновесия с ионами фонового электролита. Если считать, что уравнение (1) с достаточной точностью передает влияние солевого эффекта на константы устойчивости, то отклонения от этого уравнения можно объяснить взаимодействием с ионами фонового электролита.

Изменение константы устойчивости комплекса $FeCNS^{2+}$ в зависимости от концентрации нитрата магния описывается уравнением (1), т. е. является чисто ионным эффектом. Напротив, изменение стехиометрической константы комплекса $FeCNS^{2+}$ в присутствии нитрата кадмия связано в основном с

конкурирующей реакцией

$$FeCNS^{2+} + Cd^{2+} \rightleftarrows CdCNS^{+} + Fe^{3+}.$$

Влияние добавок нитрата алюминия в области малых значений ионной силы Васильев объяснил ионным эффектом, а при больших значениях $\mu$ — комплексообразованием. Вследствие ограниченности экспериментального материала трудно оценить области применения уравнения (1).

Теоретический анализ возможностей количественного исследования разнообразных равновесий в растворах дан в работах Комаря [11—19]. Было показано, что в двухфазной системе определение состава комплексного соединения и его константы устойчивости с помощью только одного метода более сложно по сравнению с однофазной системой вследствие появления нескольких дополнительных неизвестных, в частности констант распределения. Как при определении состава, так и при нахождении констант устойчивости Комарь предлагает пополнять систему алгебраических уравнений за счет дополнительных измерений концентраций распределяющегося вещества в обеих фазах с помощью радиохимических или любых других методов. При этом получаются более простые, но вполне точные формулы.

Комарь критически разобрал применимость метода сдвига равновесия для определения констант устойчивости и показал, что этот метод в том виде, как он используется в работах Абегга, Бодлендера и др., нельзя рекомендовать для определения констант. Замена исследования всей сопряженной системы равновесий изучением лишь главных процессов может привести не только к искаженным значениям констант, но и к большим ошибкам в оценке состава и свойств образующихся комплексов. Комарь дал также критический обзор современных методов определения констант при помощи полиномиальных уравнений.

В связи с тем что вычисление констант из уравнения

$$X = \frac{X_0 + X_1\beta_1 a + X_2\beta_2 a^2 + \ldots}{1 + \beta_1 a + \beta_2 a^2} \qquad (2)$$

(где $X$ — какое-либо свойство раствора; $X_0$, $X_i$ — то же свойство раствора в отсутствие лиганда и при образовании комплекса $BA_i$ соответственно) связано с определенными трудностями, Яцимирским и Бударином [20] предложен способ вычисления констант из уравнения (2). Для этого уравнение (2) приводится к виду

$$X - X_0 = \sum_{1}^{N} (X_j - X)\beta_j a^j. \qquad (3)$$

Значения $\beta_j$ и $X_j$ вычисляются путем последовательного деления равенства (3) на множители $\beta_j a^j$, стоящие у членов $(X_j - X)$, и путем дальнейших графических построений. После деления на $\beta_1 a$ и несложного преобразования получаем

$$X = X_1 + \frac{X_0 - X}{a\beta_1} + (X_2 - X) K_2 a + (X_3 - X) K_2 K_3 a^2 + \ldots .$$

При $a \to 0$ в этом равенстве можно ограничиться двумя первыми членами

$$X = X_1 + \frac{X_0 - X}{a} \cdot \frac{1}{\beta_1}.$$

Таким образом, если экспериментальные данные представить в виде зависимости $X$ от функции $\varphi_1$

$$\varphi_1 = \frac{X_0 - X}{a},$$

то на некотором участке значений $a$ получается прямая линия, тангенс угла наклона которой равен по величине константе нестойкости. Другие константы находятся с помощью аналогичного приема. Необходимо отметить, что наиболее точными получаются значения $X_1$ и $\beta_1$. Последующие значения констант устойчивости и $X_j$ получаются менее точными, так как ошибки при определении последовательных констант накапливаются в процессе вычислений. Поэтому для нахождения более точных значений высших констант и проверки полученных величин всех констант следует определить эти значения другим способом. Для этого уравнение (2) приводится к виду

$$X = \frac{X_n\beta_n + X_{n-1}\beta_{n-1}y + X_{n-2}\beta_{n-2}y^2 + \ldots + X_0 y^n}{\beta_n + \beta_{n-1}y + \beta_{n-2}y^2 + \ldots + y^n}, \tag{4}$$

где

$$y = \frac{1}{a}.$$

Если $y \to 0$, то $X \to X_n$ и поэтому значение $X_n$ можно найти при построении зависимости $X$ от $y$ и экстраполяции ее на $y = 0$.

Из уравнения (3) можно получить выражение

$$(X - X_n)\beta_n = (X_{n-1} - X)\beta_{n-1}y + (X_{n-2} - X)\beta_{n-2}y^2 + \ldots + (X_0 - X)y^n,$$

при делении которого на $\beta_{n-1}y$ при члене $(X_{n-1} - X)$ находим

$$X = X_{n-1} + \frac{X_n - X}{y} K_n + (X_{n-2} - X)\frac{y}{K_{n-1}} + \ldots .$$

При $y \to 0$ последнее выражение принимает следующий вид:

$$X = X_{n-1} + \frac{X_n - X}{y} K_n.$$

Представляя экспериментальные данные в виде зависимости $X$ от $\psi_1$

$$\psi_1 = \frac{X_n - X}{y},$$

получим зависимость, приближающуюся к линейной. По этому способу расчета наиболее точными получаются значения высших констант, а наименее точными — значения первых констант.

В связи с трудностями точного определения констант прямым решением системы уравнений или каким-либо графическим способом расчета за последнее время все чаще стал использоваться способ наименьших квадратов, в частности расчеты этим способом на электронной вычислительной машине. Комарь [19] подробно рассмотрел этот вопрос. Определение констант устойчивости с помощью косвенных методов в настоящее время трудно осуществимо из-за отсутствия прямых методов измерения активностей и равновесных концентраций в растворах. Измерение общих констант устойчивости относится к числу так называемых совокупных измерений. Комарь [19] предлагает при вычислении по способу наименьших квадратов приводить уравнение

$$\bar{n}_i = \frac{A_i - a_i}{B_i} = \frac{\sum\limits_1^n n a_i^n \beta_n}{1 + \sum\limits_1^n a_i^n \beta_n}$$

к виду

$$\sum_1^N A_{in}\beta_n = A_{i1}\beta_1 + A_{i2}\beta_2 + \ldots + A_{iN}\beta_N = 1,$$

где

$$A_{i1} = \left(\bar{n}_i^{-1} - 1\right) a_i, \quad A_{i2} = \left(2\bar{n}_i^{-1} - 1\right) a_i^2,$$

$$A_{i3} = \left(3\bar{n}_i^{-1} - 1\right) a_i^3, \quad A_{i4} = \left(4\bar{n}_i^{-1} - 1\right) a_i^4,$$

в противоположность тому, что обычно приводят к виду

$$\sum_0^N \left(A_i - a_i - \bar{n}B_i\right) a_i^n \beta_n = 0.$$

Комарь применил способ наименьших квадратов для обработки литературных данных по ряду систем, в частности $Cd^{2+}$—$I^-$, $Cd^{2+}$—$Cl^-$, $Ag^+$—$NH_3$. В первом случае получен абсурдный результат. Во втором случае получены с надежностью 0,95

интервальные значения

$$\beta_1 = 39 \pm 3,\quad \beta_2 = 156 \pm 52,\quad \beta_3 = 247 \pm 220,\quad \beta_4 = 89 \pm 249$$

вместо приведенных у Ледена точечных значений $\beta_1 = 38{,}5$, $\beta_2 = 170$, $\beta_3 = 260$.

При способе наименьших квадратов появление статистических нулей и даже отрицательных результатов возможно в следующих случаях:

1) гипотеза, положенная в основу расчетов, оказалась несостоятельной;

2) число измерений недостаточно для компенсации погрешностей в исходных данных.

Несмотря на огромное количество литературных данных по измерениям констант устойчивости, в большинстве случаев исходные данные непригодны для использования в способе наименьших квадратов. Так, в исследованиях Я. Бьеррума число измерений почти всегда недостаточно. В работах Шварценбаха результаты приведены в виде маломасштабных графиков и т. д. *Поэтому Комарь в дополнение к рекомендациям Силлена* * считает необходимым:

1) обратить особое внимание на разработку методов измерения активностей и равновесных концентраций в растворах; 2) классифицировать способы измерения активностей и равновесных концентраций, а не способы измерения констант; 3) унифицировать методы расчета констант по способу наименьших квадратов, объем обязательной исходной информации и схемы, по которым она должна представляться.

На примере системы $Cu^{2+}$ — $NH_3$ Комарь показал, что способ наименьших квадратов создает предпосылки для проверки гипотез о составе частиц, образующихся в системе.

Некоторые варианты расчета констант имеются в работах [21—24]. Дзиомко [25] предложил новую характеристику комплексообразования для хелатных систем, названную им константой полуотрыва.

*Потенциометрический метод* определения констант в последнее время применялся Гринбергом и сотрудниками [26—35]. С помощью цепи

$$+\ Pt \mid K_2[PtX_4],\ KX \mid KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg\ -$$

были определены [26] полные стехиометрические константы устойчивости комплексных ионов $[PtX_4]^{2-}$, где $X = Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ и $CN^-$, в 1 *М* растворе $NaNO_3$. Было отмечено, что платиновый электрод может применяться в качестве электрода первого рода

* Sillén L. G., Stability constants, La Ricerca Scientific, Roma, 1958.

по отношению к ионам двухвалентной платины. Так как концентрация свободных ионов $Pt^{2+}$ в растворе была очень мала, то предполагалось, что потенциал на электроде устанавливался при участии комплексных форм, например, посредством равновесий

$$[PtX_4]^{2-} + 2e \rightleftarrows [Pt^0X_4]^{4-} \rightleftarrows Pt^0 + 4X^-.$$

Аналогичным способом [27] определены полные стехиометрические константы устойчивости комплексных тетраминов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(CH_3NH_2)_4]^{2+}$ $[Pt(C_2H_5NH_2)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_2C_2H_4NH_2)_4]^{2+}$. Авторы отмечают, что комплексные ионы тетраминового типа отличаются не только значительной термодинамической устойчивостью, но и малой лабильностью лигандов. Гринберг и Постникова [29] определили константы равновесия реакций

$$[PtR_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [PtR_2(H_2O)Cl]^+ + Cl^-,$$

где $R = CH_3NH_2$ или $C_2H_5NH_2$.

Потенциометрический метод применен для определения стехиометрических констант устойчивости следующих *цис-* и *транс-*изомеров:

$$[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2],\ [Pt(NH_3)_2I_2] \text{ и } [Pt(CH_3NH_2)_2I_2].$$

Титрованием раствором щелочи с применением стеклянного электрода изучены кислотные свойства *цис-* и *транс-*изомеров $[Pt(NH_2OH)_2(py)_2]Cl_2$, а также кислотно-основные свойства других комплексных соединений [32].

Систематические исследования по комплексообразованию свинца(II), кадмия и висмута выполнены Кульбой и Мироновым, применившими для этой цели различные варианты потенциометрического метода [36—50]. Они широко использовали амальгамные электроды для измерения равновесных концентраций ионов металлов. Так, например, с помощью цепей [46]

$$\text{Cd-Hg} \mid P_{LiClO_4} \mid 4M\ LiClO_4 \mid P_x \mid \text{Cd-Hg}$$

и

$$\text{Cd-Hg} \mid P_{LiBr} \mid 4M\ LiBr \mid P_y \mid \text{Cd-Hg}$$

было изучено комплексообразование иона $Cd^{2+}$ с ионом $Br^-$, а также определены константы образования ионных пар $B^+(H_2O)_xCdBr_4^{2-}$, где $B^+$ — ион щелочного металла. Растворы

имели следующий состав:

$$P_{LiClO_4}\begin{cases}1\cdot10^{-3}\ M\ Cd(ClO_4)_2,\\ 1\cdot10^{-3}\ M\ HClO_4,\\ 4\ \ \ \ \ \ \ M\ LiClO_4.\end{cases}$$

$$P_{LiBr}\begin{cases}1\cdot10^{-3}\ M\ CdBr_2,\\ 1\cdot10^{-3}\ M\ HBr,\\ 4\ \ \ \ \ \ \ M\ LiBr.\end{cases}$$

$P_x$ — смеси растворов $P_{LiClO_4}$ и $P_{LiBr}$.

$$P_{BBr}\begin{cases}1\cdot10^{-3}\ M\ CdBr_2,\\ 1\cdot10^{-3}\ M\ HBr,\\ 4\ \ \ \ \ \ \ M\ BBr.\end{cases}$$

$P_y$ — смеси растворов $P_{LiBr}$ и $P_{BBr}$, где

BBr — бромид натрия, калия или цезия.

В связи с тем что приходилось работать при высоких значениях ионных сил, оказалось необходимым [45] измерить величины диффузионных потенциалов, возникающих на границе равномолекулярных растворов при замене одних ионов другими. Были исследованы системы

$$LiClO_4\,(3M)/Li^+\,(3-hM),\ H^+\,(hM),\ ClO_4^-\,(3M);$$

$$LiClO_4\,(4M)/Li^+\,(4M),\ Cl^-\,(4-xM),\ ClO_4^-\,(xM);$$

$$LiCl\,(4M)/Li^+\,(4-xM),\ B^+\,(xM),\ Cl^-\,(4M).$$

В случае 3 *M* растворов диффузионные потенциалы измерялись с помощью хлор-серебряного и каломельного электродов; в случае 4 *M* растворов — методом проточного контакта с помощью электродов и амальгам свинца и кадмия. Показано, что при диффузионном потенциале, меньшем 5—7 *мв*, значение диффузионного потенциала в первом приближении можно рассчитать по формуле Гендерсона.

Кульба и Миронов [51] применили потенциометрический метод для исследования комплексообразования ионов Tl(I) и Tl(III) с разнообразными лигандами.

Голуб применил потенциометрический метод с использованием амальгамных электродов для исследования галогенидных и роданидных комплексов свинца, цинка и кадмия [52—57].

С использованием цепи

$$Pb\text{-}Hg\,|\,Pb(NO_3)_2,\ KCNSe\,|\,NaNO_3\,|\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg$$

была изучена устойчивость комплексов $Pb(CNSe)_j^{2-j}$ [52]. Аналогичным способом определен состав и устойчивость комплекс-

ных роданидов кадмия (с применением Cd-Hg) [53] и роданидных комплексов цинка (с применением Zn-Hg) [54].

Птицын и Текстер предложили использовать оксалатно-серебряный электрод для определения устойчивости оксалатных комплексов металлов [58, 59]. Они определили нормальный потенциал этого электрода, который оказался равным 473 *мв* при 25°, произведение растворимости $Ag_2C_2O_4$ и нашли, что этот электрод может применяться при концентрациях оксалат-иона от 0,1 до $10^{-4}$ *M*. С помощью оксалатно-серебряного электрода были определены константы устойчивости оксалатных комплексов магния и уранила.

Птицыным, Виноградовой и Васильевой [60] предложен цитратно-серебряный электрод для определения цитратных комплексов металлов. Они определили потенциал цитратно-серебряного электрода в интервале активностей цитрат-иона от $9{,}78 \cdot 10^{-7}$ до $1{,}60 \cdot 10^{-3}$ *M*. Нормальный потенциал $E_0$ равен 557,9 *мв*, а произведение растворимости цитрата серебра равно $5{,}75 \cdot 10^{-13}$. Цитратно-серебряный электрод может быть применен для измерения активности цитрат-иона и, следовательно, для вычисления констант устойчивости комплексных цитратов в интервале активности цитрат-иона от $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ *M*.

Потенциометрический вариант способа соответственных растворов использовали Назарова и Аблов [61] для определения констант устойчивости комплексных пиридинатов серебра $Agpy^+$, $Ag(py)_2^+$.

Кабанова и Палей [62, 63] по данным pH-метрического титрования определили константу устойчивости комплекса Pu(V) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. В работах Бусева, Звягинцева и др. [64—85] применены различные варианты потенциометрического метода.

Никольский и сотрудники успешно использовали измерения окислительно-восстановительных потенциалов для определения констант устойчивости. Исходя из аналогии между протолитическими равновесиями и процессами комплексообразования, Никольский [87, 88] предложил применять к изучению ступенчатого комплексообразования в растворах разработанный Кларком * метод исследования протолитической диссоциации в органических окислительно-восстановительных системах.

Захарьевский и Пальчевский [89] для определения состава и констант устойчивости по данным окислительно-восстановительных потенциалов предложили метод частных производных, который представляет собой развитие метода Кларка — Никольского для случая полиядерного и смешанного комплексообразо-

* Clark W. M., Chem. Rews., 2, 127 (1925).

вания. Рассматривая общее уравнение, можно видеть, что окислительный потенциал зависит от четырех независимых параметров. В качестве независимых параметров удобнее всего применять величины, которые могут быть непосредственно измерены или заданы, а именно pH, pA, $pC_{ox}(pC_{red})$ и $p\{H_2O\}$, где $C_{ox}$ и $C_{red}$ — концентрации окисленной и восстановленной форм металла соответственно.

Активность воды имеет значение при комплексообразовании в смешанных растворах и концентрированных растворах электролитов, когда $\{H_2O\}$ активность воды может заметно изменяться. В разбавленных растворах $\{H_2O\} \approx 1$ и количество параметров уменьшается до трех. Для разбавленных растворов получаем уравнение

$$dE_0' = \left(\frac{\partial E_0'}{\partial \mathrm{pH}}\right)_{\mathrm{pA},\, \mathrm{p}C_{ox}} \cdot d\,\mathrm{pH} + \left(\frac{\partial E_0'}{\partial \mathrm{pA}}\right)_{\mathrm{pH},\, \mathrm{p}C_{ox}} \cdot d\,\mathrm{pA} + \left(\frac{\partial E_0'}{\partial \mathrm{p}C_{ox}}\right)_{\mathrm{pH},\, \mathrm{pA}} \cdot d\mathrm{p}C_{ox},$$

где $E_0'$ — потенциал, измеряемый при $C_{ox} = C_{red}$.

Измерения $E_0'$ в зависимости от каждого из этих параметров (при постоянных остальных) геометрически выражаются кривой, состоящей из ряда линейных участков. Точки пересечения двух соседних линейных участков отвечают соответствующим константам комплексообразования. На линейном участке концентрация одного из веществ значительно превышает концентрации всех остальных веществ. Поэтому состав комплексов может быть найден по тангенсу угла наклона зависимости окислительного потенциала от каждого из параметров.

Никольский, Пальчевский и Якубов [90—92] применили окислительно-восстановительный метод к системе $Fe^{3+}$—$Fe^{2+}$ — ацетат-ион. Они установили образование трехъядерного комплекса $Fe_3Ac_6(OH)_2^+$. В другой работе [92] они детально исследовали эту же систему и определили константы устойчивости комплексов $FeAc^{2+}$, $FeAc_2^+$, $FeAcOH^+$, $Fe_3Ac_6(OH)_2^+$, $FeAc_3$. В ряде работ Захарьевского и др. [93—95] метод окислительного потенциала применен к изучению комплексообразования в неводных растворах, в частности к растворам иона $Fe^{3+}$ в концентрированной уксусной кислоте и смесях уксусной кислоты с водой.

В работах [96, 97] исследовано комплексообразование в системе Ce(IV)—Ce(III)—$HNO_3$—$H_2O$ и определены константы устойчивости ионов $CeNO_3^{3+}$ и $CeNO_3^{2+}$. В системе $Ce(NO_3)_3$—$HNO_3$—$H_2O$—ТБФ в области концентраций Ce(IV) меньше 0,006 *M* предполагается образование $Ce(NO_3)_3^+$. При более высоких концентрациях Ce(IV) образуется $Ce_2(NO_3)_6^{2+}$.

Шульман и Крамарева [98] предложили метод определения констант устойчивости комплексных соединений из окислительно-восстановительных равновесий в системах лиганд — окисленная форма лиганда. Они определили таким путем константы устойчивости комплексных соединений кадмия с тиомочевиной. В ряде случаев этот метод имеет преимущества по сравнению с другими потенциометрическими методами. Из сопоставления наклона кривых титрования окислительно-восстановительных систем лиганд — окисленная форма лиганда можно сделать полуколичественные выводы о сравнительной устойчивости соответствующих комплексных соединений.

Буслаев [99] из зависимости потенциала $Fe^{3+}/Fe^{2+}$-электрода от концентрации соли $(NH_4)_2ZrF_6$ вычислил константы равновесия реакций

$$ZrF_3^+ + HF \rightleftarrows ZrF_4 + H^+,$$

$$ZrF_4 + HF \rightleftarrows ZrF_5^- + H^+,$$

$$ZrF_5^- + HF \rightleftarrows ZrF_6^{2-} + H^+.$$

Кабанова [100] по изменению окислительно-восстановительного потенциала пары Pu(III)/Pu(IV) в присутствии хлорид-ионов определила константы устойчивости комплексов $PuCl^{3+}$ и $PuCl_2^{2+}$.

Сенявин и Сорочан [101] применили потенциометрический метод для определения состава и устойчивости цитратных комплексов иттербия. При смешении растворов с установленным значением pH происходило уменьшение значений pH. С помощью видоизмененного метода Бьеррума и Шварценбаха была определена константа устойчивости иона $[YbCit_2]^{3-}$, а также высказано предположение о возможности образования ионов $YbOHCit^-$, $Yb(OH)_3Cit^{3-}$, $YbCit'^-$ и оценен порядок величины их констант.

Гринберг и Шагисултанова [102, 103] предложили следующий способ изучения инертных комплексов. Свежеприготовленный раствор платиновых комплексов, например раствор $K_2[PtCl_4]$, практически не титруется щелочью. Однако по мере стояния раствора появляется все возрастающая титруемость. Растворы платиновых комплексов выдерживаются 3 суток в темноте и затем титруются. Таким способом были определены константы равновесия следующих реакций:

$$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PtCl_3H_2O^- + Cl^-,$$

$$PtNH_3Cl_3^- + H_2O \rightleftarrows PtNH_3H_2OCl_2 + Cl^-,$$

$$цис\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \rightleftarrows цис\text{-}Pt(NH_3)_2H_2OCl^+ + Cl^-$$

и др.

Полярографический метод для определения констант устойчивости применяли Торопова, Турьян, Мигаль, Гринберг и др. Торопова [104—107] определила константы устойчивости комплексов с лигандами, содержащими селен и серу.

Мигаль и сотрудники [108—114] выполнили ряд работ по определению констант устойчивости полярографическим методом. В работе [108] найдены состав и устойчивость комплексов меди, свинца, цинка с моноэтаноламином. Свинец и цинк в присутствии моноэтаноламина восстанавливаются обратимо, в то время как медь в тех же условиях восстанавливается необратимо. Ряд исследований [109, 112] выполнен в смешанных водно-этанольных и водно-метанольных растворах. Гринберг и Мигаль методами Яцимирского, Дефорда и Юма рассчитали константы устойчивости аквокомплексов кадмия, цинка и свинца. На основании характера зависимости $E_{1/2}$ от $\lg\{H_2O\}$ и функций $F_0(x)$, $F_1(x)$ и $F_2(x)$ от $\{H_2O\}$ сделан вывод о ступенчатом характере пересольватации изученных комплексных ионов. Обратимость электродных процессов определялась по величине угловых коэффициентов зависимости $E_{1/2} - \lg \frac{i}{i_d - i}$, а природа тока — по зависимости от высоты напора ртути.

Бондаренко [115—116] полярографически изучил комплексообразование кадмия с роданид-ионом в водно-этанольных растворах. По характеру кривых, выражающих зависимость $E_{1/2} - \lg C_{CNS^-}$, найдено, что в диффузии к капельному электроду участвует несколько видов ионов. Расчетными методами Дефорда и Юма найдены константы устойчивости ионов $Cd(CNS)_j^{2-j}$ $(0 \leqslant j \leqslant 5)$. Замечено наличие необратимости в 2 *M* растворах $NH_4CNS$ в присутствии 80 и 100% $CH_3OH$.

Систематические исследования по определению констант устойчивости в смешанных растворах проводили Турьян и сотрудники [117—122] полярографическим методом. Они определили состав и устойчивость галогенидов и роданидов кадмия, свинца и др. в водных, водно-метанольных и водно-этанольных растворах.

В работе [122] изучена реакция между ионами ртути и аммиака в водном растворе. Изменение диффузионного тока в зависимости от концентрации аммиака имеет минимум, что связано с осаждением соли $OHg_2NH_2NO_3$, которая при дальнейшем увеличении концентрации аммиака растворяется, образуя комплексы $Hg(NO_3)_n^{2+}$. В работе отмечается, что полярографический метод по сравнению с потенциометрическим обладает тем преимуществом, что легко позволяет установить предел растворимости осадка, находящегося в равновесии с комплексами. Проверка обратимости электродного процесса в этой системе

производилась не по зависимости $\left(E_{1/2} - \lg \frac{i}{i_d - i}\right)$, как это часто делается, а по зависимости $[E_{1/2} - \lg (i_d - i)]$.

Яцимирский и Бударин [123—124] предложили способ определения констант равновесия реакций комплексообразования в растворах, основанный на изучении зависимости каталитических полярографических токов от концентрации веществ, образующих комплексное соединение с веществом-катализатором. Процессы, происходящие на ртутном электроде в присутствии перекиси водорода и молибденовой кислоты, можно описать следующими уравнениями:

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 = H_2MoO_5 + H_2O,$$

$$H_2MoO_5 + 2H^+ + 2e = H_2MoO_4 + H_2O.$$

При малых концентрациях молибденовой кислоты величина каталитического тока находится по уравнению

$$i = k [H_2O_2] [H_2MoO_4],$$

где $k$ — некоторая постоянная. При большом избытке кислоты каталитический ток пропорционален концентрации молибденовой кислоты. Если последняя вступает в реакцию комплексообразования, то концентрация ее уменьшается и, следовательно, уменьшается $i$. Таким методом были определены условные константы равновесия реакций

$$H_2MoO_4 + H_xA \rightleftarrows H_2MoO_2AH_{x-4} + 2H_2O,$$

где

$$H_xA = H_3PO_4,\ H_2C_2O_4,\ H_3AsO_4.$$

*Метод растворимости* в различных вариантах использовался многими исследователями [125—163]. Фомин [125] рассмотрел условия определения состава и константы устойчивости комплексных соединений из кривой растворимости и определил константу устойчивости иона $AgCl_2^-$. Он [126] применил способ вычисления констант устойчивости проведением касательных к зависимости $(\lg \mathcal{S} - \lg [A])$ под углом $\left(n - c + \frac{1}{2}\right)$, где $n$ — число координированных частиц, $c$ — число анионов в простой соли $BA_c$ в системе $Ag^+ - Cl^-$.

Андреева и Колосов [127, 128] по растворимости $Er_2(C_2O_4)_2$ в растворах $KClO_4 + K_2C_2O_4$ при постоянной ионной силе $\mu = 0,1$ и переменной концентрации соли $K_2C_2O_4$ нашли константы устойчивости ионов $ErC_2O_4^+$, $Er(C_2O_4)_2^-$ и $Er(C_2O_4)_3^{3-}$. Коренман [129] по растворимости оксалатов редкоземельных элементов в растворах HCl различных концентраций определил устойчи-

вость ионов $MC_2O_4^+$. Увеличение растворимости оксалатов редких земель в растворах HCl по сравнению с растворимостью в растворах $HClO_4$ Соколов [130] связывает с образованием комплексов $MCl^{2+}$. Дубовенко и Жулинская [131], кроме изучения растворимости $La_2(C_2O_4)_3$ в $HNO_3$, измерили растворимость этого соединения в растворах соли лантана. Москвин [132] по растворимости оксалата уранила вычислил константы устойчивости соответствующих комплексов.

Лебедев и др. [143] по данным растворимости оксалата америция в зависимости от активности оксалат-ионов вычислили термодинамические константы устойчивости оксалатных комплексов америция(III).

Гельман и Москвин [144] широко использовали метод растворимости для изучения реакций комплексообразования ионов трансурановых элементов.

Метод радиоактивных индикаторов при определении растворимости применили Булатов и Текстер [138] и Коршунов и Будов [139].

Метод растворимости в присутствии одноименного лиганда или центрального иона применялся Голубом [135—137] для изучения селеноцианатных комплексов свинца. По данным растворимости AgCNSe в $AgNO_3$ и $AgClO_4$ он вычислил константы устойчивости полиядерных ионов $Ag_2CNSe^+$, $Ag_3CNSe^{2+}$, $Ag_4CNSe^{3+}$ [136].

Кульба и Миронов [51] методом растворимости изучили устойчивость различных галогенидных комплексов таллия(I), а также влияние природы щелочного металла на эти процессы, используя различные ионные среды. Подробно рассмотрев влияние катионного фона на процесс комплексообразования в растворах, они пришли к выводу, что объяснение катионного эффекта только изменениями коэффициентов активности реагирующих ионов является по меньшей мере недостаточным, но практически часто удобным. Степень относительного катионного влияния уменьшается с увеличением прочности комлексных анионов и с повышением температуры растворов.

Виноградова и Птицын [140, 141] определили константу устойчивости оксалатных комплексов $Fe^{3+}$ с помощью метода конкурирующих реакций

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} + 2xAg^+ + 2xH_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_{2x}(C_2O_4)_{3-x}]^{2x-3} + x\,Ag_2C_2O_4.$$

Аналогичный прием использовали Птицын и Текстер [142] при определении констант устойчивости оксалатных комплексов уранила

$$[UO_2(C_2O_4)_y]^{2-2y} + 2xAg^+ \rightleftarrows [UO_2(C_2O_4)_{y-x}]^{2-2(y-x)} + x\,Ag_2C_2O_4.$$

Тананаев использовал увеличение растворимости труднорастворимых солей $CaF_2$ и $PbFCl$ в присутствии ионов $UO_2^{2+}$ или $Th^{4+}$ для определения констант устойчивости фторидных комплексов уранила и тория [133, 134]. Для определения констант устойчивости карбонатных комплексов уранила в качестве твердой фазы был использован оксихинолинат уранила [145]. Метод растворимости применялся также в ряде других работ [146—163].

*Метод распределения.* Ряд вопросов, связанных с применением метода распределения для нахождения состава и констант устойчивости комплексных соединений, критически рассмотрен в книге Фомина [164]. Основное внимание Фомин уделил характеристике равновесия при экстракции, определению состава соединений в органической фазе, зависимости коэффициента распределения от концентрации и свойств экстрагента и от состава водной фазы.

Метод экстракции для определения констант устойчивости нитратных комплексов различных элементов применялся в работах [165—168].

Способ расчета, предложенный Фоминым и Майоровой, описан в книге (стр. 147). В работе [165] этим способом определены константы устойчивости комплексов $CeNO_3^{2+}$, $Ce(NO_3)_2^{+}$. Кроме того, значения $\beta_1$ и $\beta_2$ были проверены методом приведенных разностей. Соловкин [166] с помощью расчетных способов Фомина и Фронеуса из данных по экстракции циркония трибутилфосфатом в присутствии ионов $NO_3^-$, $Cl^-$ и $OH^-$ вычислил константы устойчивости соответствующих комплексов. В работах [167—168] также изучалась устойчивость нитратных комплексов.

Чмутова и Золотов [173] методом Ледена вычислили константы устойчивости комплексов Pu(IV) с N-бензоилфенилгидроксиламином. Алимарин и др. [172] рассчитали константы устойчивости соответствующих комплексов $Ga^{3+}$ и, кроме того, вычислили константы гидролиза ионов $Ga^{3+}$. Проверка отсутствия растворителя в составе комплекса производилась сравнением отношения коэффициентов распределения в бензоле и хлороформе.

Пешковой с сотрудниками [176—194] выполнена большая серия работ по определению констант устойчивости методом экстракции ряда β-дикетонатов и α-диоксиматов ионов $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Zr^{4+}$ и $Hf^{4+}$. По данным зависимости коэффициента распределения металла от равновесной концентрации лиганда с помощью расчетных методов Ледена, Бьеррума и Дюрссена—Силлена были рассчитаны значения констант устойчивости. Для расчета по методу Бьеррума был использован графический

вариант (из кривой распределения графическим дифференцированием были найдены значения $\frac{d \lg q}{d\,\mathrm{pA}}$ и $\bar{n}$ и построена кривая образования). Определения последовательных констант устойчивости производились двумя способами: по значениям pA при $\bar{n} = n - \frac{1}{2}$ и по наклону кривой образования в ее средней точке. Первый метод использован при изучении таких комплексных соединений, у которых различие между двумя последовательными константами достаточно велико [α-фурилдиоксимат никеля(II), диоксимат железа(III) в системе *н*-амиловый спирт — вода]. Для соединений, у которых значения этих констант близки между собой, был выбран второй путь.

Исследование комплексообразования иона $Fe^{3+}$ с диоксимом методом распределения было проведено с двумя органическими растворителями: *н*-амиловым спиртом и хлороформом. Оказалось, что отношение логарифмов коэффициентов распределения не остается постоянным при изменении равновесной концентрации свободного лиганда. Из этого следует, что состав комплексов в водных фазах обеих систем неодинаков. Характер кривых распределения показывает, что в обеих фазах при выбранных условиях существуют только комплексы типа $FeA_n^{3-n}$. Следовательно, различие в составе этих комплексов может быть обусловлено только наличием в одном из них молекул органического растворителя. Равновесия, которые могут иметь место в водных растворах исследованных систем, были представлены следующим образом:

$$[FeA_2(S)_x(H_2O)_y]^+ + A^- \rightleftarrows FeA_3(S)_z(H_2O)_u + (x-y)S + (y-u)H_2O,$$

$$[FeA_2(H_2O)_v]^+ + A^- \rightleftarrows FeA_3(H_2O)_w + (v-w)H_2O,$$

где S — молекула растворителя. В соответствии с этим были вычислены константы равновесия.

*Метод ионного обмена* для определения состава и констант устойчивости, по-видимому, первым в Советском Союзе применил Фомин [195, 196]. При помощи катионного обмена он определил устойчивость $CoC_2O_4$ [195]. Фомин одним из первых попытался использовать для этой цели метод анионного обмена [197, 198]. В работе [197] описан метод определения констант устойчивости комплексных анионов при помощи анионитов, если в растворе находится один комплексный анион и комплексные катионы и молекулы. Затруднением по сравнению с применением для той же цели катионов является сложность сохранения постоянной ионной силы при изменении концентрации ионов, участвующих в комплексообразовании. Общее уравнение, связывающее коэффициент распределения при анионном обмене с

константами устойчивости, получили Фомин и Синьковский [198] на основе закона действующих масс.

Выше уже отмечалось, что применение анионного обмена для определения констант сталкивается с трудностью сохранения постоянной ионной силы и с трудностью определения констант устойчивости первых комплексов (катионных), поскольку анионит насыщен тем же анионом, который является комплексообразующим. В некоторых случаях эти затруднения удается преодолеть. Этого можно достичь, если воспользоваться «поглотительной» ветвью кривой распределения. Такой способ предложен Ермаковым, Беляевой и Маровым [199] для системы оксалатных комплексов циркония и гафния. Оксалатные комплексы $Hf(C_2O_4)_j^{4-2j}$ отличаются большой устойчивостью, они возникают даже в сильнокислых средах, когда щавелевая кислота находится в недиссоциированной форме, что оказывается удобным для применения метода анионного обмена, поскольку сорбции $C_2O_4^{2-}$-иона анионитом не происходит и можно изучить зависимость $q_B$ от концентрации $[H_2C_2O_4]$, начиная с самых малых концентраций. Анионит был приготовлен в $ClO_4^-$-форме, концентрация $HClO_4$ в растворе была постоянна и равна 2 *М*. Коэффициент распределения $q_B$ связан с соответствующими концентрациями, константами равновесия и равновесной концентрацией $H_2C_2O_4$ следующим уравнением:

$$q_B = \frac{K_3 [H_2C_2O_4]^3 + K_4 [H_2C_2O_4]^4}{1 + \sum_1^4 K_{f_j} [H_2C_2O_4]^j}, \tag{5}$$

где $K_3$ и $K_4$ — некоторые постоянные, $K_{f_j}$ — константа образования $j$-го комплекса по уравнениям

$$Hf^{4+} + jH_2C_2O_4 \rightleftarrows Hf(C_2O_4)_j^{4-2j} + 2jH^+,$$

$$K_{\text{равн}_j} = \frac{\left[Hf(C_2O_4)_j^{4-2j}\right]\left[H^+\right]^{2j}}{\left[Hf^{4+}\right][H_2C_2O_4]^j},$$

$$K_{f_j} = \frac{K_{\text{равн}\, j}}{\left[H^+\right]^{2j}}.$$

Решение уравнения (5) сложно, так как по двум экспериментально определяемым величинам $q_B$ и $[H_2C_2O_4]$ необходимо найти шесть постоянных, связывающих $q_B$ и $[H_2C_2O_4]$. Решение уравнения было проведено способом наименьших квадратов и найдены все значения констант. Впоследствии Маровым и Рябчиковым значения констант первых двух комплексов

$HfC_2O_4^{2+}$ и $Hf(C_2O_4)_2$ были подтверждены с помощью метода катионного обмена. Метод анионного обмена дал ценную информацию об образовании анионных комплексов в изученной системе.

В работах Рябчикова, Ермакова, Беляевой и Марова [200—214] метод катионного обмена широко использован для изучения комплексообразования ионов $Zr^{4+}$ и $Hf^{4+}$ с неорганическими лигандами. При этом использованы расчетные способы Фронеуса и Шуберта. Следует отметить, что эти работы были, вероятно, одними из первых, в которых применен способ расчета, предложенный Фронеусом. Для ряда систем, в частности нитратных, хлоридных и сульфатных комплексов циркония и гафния, были выполнены полные расчеты с учетом возможной сорбции комплексных ионов катионитом. Оказалось, что расчетный способ Фронеуса крайне чувствителен к экспериментальным ошибкам и при пользовании им необходимо большое количество данных, полученных с большой точностью.

Определение констант устойчивости по данным катионного обмена основано на решении уравнения типа уравнения (2). Точное определение величин $l_j$ $\left(\text{т. е. } \frac{\mathscr{P}_i}{\mathscr{P}_0}\right)$, учитывающих сорбцию положительно заряженных комплексов катионитом, довольно затруднительно, поскольку, как показывает рассмотрение экспериментального материала, даже $\beta_1 \gg l_1$, а величина $l_1$ определяется по разности $(\beta_1 - l_1)$. Так как $\beta_1$ определяется с некоторой погрешностью, то из-за условия $\beta_1 \gg l_1$ значение $l_1$ определяется очень неточно. При изучении комплексообразования циркония и гафния с органическими кислотами (лимонной, винной, яблочной, триоксиглутаровой и др.) необходимо было изучить равновесие реакций комплексообразования. Для этой цели был предложен [200] следующий способ. Константа $K_f$ реакции

$$M^{4+} + H_jA \rightleftarrows MH_{j-n}A^{4-n} + nH^+$$

должна зависеть от концентрации водородных ионов. Следовательно, определив $K_f$ при нескольких значениях $[H^+]$, можно по уравнению

$$\lg K_f = \lg K_{\text{равн}} - n \lg [H^+]$$

найти число ионов водорода, участвующих в реакции комплексообразования. Таким способом было изучено взаимодействие ионов $Hf^{4+}$ с винной кислотой

$$Hf^{4+} + H_2Tart \rightleftarrows HfHTart^{3+} + H^+,$$

$$Hf^{4+} + H_2Tart \rightleftarrows HfTart^{2+} + 2H^+.$$

В дальнейшем этот метод был применен к комплексонатам иона $In^{3+}$ [206] и изучены реакции

$$In^{3+} + H_4Y \rightleftarrows InY^- + 4H^+,$$

$$In^{3+} + H_5П \rightleftarrows InП^{2-} + 5H^+,$$

$$In^{3+} + H_3A \rightleftarrows InA^0 + 3H^+.$$

В работе Ермакова и др. [211, 212] изучены равновесия

$$Hf^{4+} + H_5П \rightleftarrows HfП + 5H^+,$$

$$Hf^{4+} + H_3A \rightleftarrows HfA^+ + 3H^+,$$

где $H_5П$ — диэтилентраминпентауксусная кислота, $H_4Y$ — этилендиаминтетрауксусная кислота, $H_3A$ — нитрилотриуксусная кислота.

Маров и Чмутова [205] применили метод ионного обмена для изучения комплексных сульфатов Pu(IV). Они нашли, что Pu(IV) образует комплексы $PuSO_4^{2+}$, $Pu(SO_4)_2$ и $Pu(SO_4)_3^{2-}$ и вычислили соответствующие константы равновесия.

В работах Золотова, Марова и Москвина [209, 210] метод катионного обмена применен для определения констант устойчивости оксалатных, цитратных, тартратных и этилендиаминтетраацетатных комплексов иона $NpO_2^+$.

Самоделов [249] применил расчетный способ Фронеуса для изучения комплексообразования между ионами $Sc^{3+}$ и $Cl^-$, $NO_3^-$ и $SO_4^{2-}$. Москвин и др. [321] методом ионного обмена нашли константы устойчивости фосфатов пятивалентного нептуния, ацетатов, тартратов и цитратов трехвалентного плутония.

Метод катионного обмена широко применялся при исследовании комплексообразования трансурановых элементов [215—218, 144]. Лебедев и Яковлев [216] методом катионного обмена нашли, что Am(III) и Cm(III) образуют комплексы с оксалат-ионом состава $MC_2O_4^+$, $M(C_2O_4)_2^-$, с нитрат-ионом $MNO_3^{2+}$, с сульфат-ионом $MSO_4^+$, $M(SO_4)_2^-$, и определили их константы устойчивости.

Парамонова [219—230] предложила метод кривых поглощения для характеристики существования различных комплексных и некомплексных форм в растворе. Значение $\gamma_\pm$ — относительное поглощение элемента на катионите или на анионите. По определению [219] $\gamma_\pm$ представляет собой соотношение

$$\gamma_\pm = \frac{(100 - C)}{(100 - C_0)} \cdot \frac{C_0}{C},$$

где $C_0$ и $C$ — равновесные концентрации исследуемого иона в отсутствие и при наличии лиганда соответственно, т. е. $\gamma_\pm$ — не

что иное, как $q_B/\mathscr{P}_0$. Парамоновой и сотрудниками выполнена большая серия работ по определению состава и констант устойчивости комплексов различных элементов в растворах.

Тихонова и Сенявин [231—234] предложили определение состава и устойчивости комплексных соединений методом ионного обмена в динамических условиях. При этом коэффициент распределения в статических условиях $q_B$ и коэффициент распределения в динамических условиях $D$ связаны уравнением

$$q_B = \frac{D}{\rho} = \frac{v_{макс} - v_{своб}}{m},$$

где $\rho$ — плотность слоя, $m$ — вес слоя ионита, $v_{своб}$ — объем пор в слое ионита, $v_{макс}$ — объем раствора, отвечающий максимальному содержанию элемента в фильтрате. Этот способ был использован ими для определения констант устойчивости ряда комплексов ионов металлов с комплексонами и лимонной кислотой. В работе [252] динамический метод применен для определения констант устойчивости некоторых комплексонатов тория.

Метод определения констант устойчивости с помощью распределения вещества на силикагеле предложен Давыдовым и Маровым [235, 236]. Одновременно и независимо этот метод был предложен чешскими исследователями Цалеткой и Кыршем * и использован ими для определения констант устойчивости ряда комплексов циркония. Полученные ими значения констант хорошо совпали с данными других методов.

Так, методом катионного обмена Маров и Рябчиков [204] нашли следующие значения констант равновесия реакций:

$$Zr^{4+} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons ZrC_2O_4^{2+} + 2H^+,$$

$$Zr^{4+} + 2H_2C_2O_4 \rightleftharpoons Zr(C_2O_4)_2 + 4H^+,$$

$$\lg K_{1равн} = 5{,}5 \pm 0{,}04,\ \lg K_{2равн} = 9{,}68 \pm 0{,}08,$$

а Цалетка и Кырш методом распределения на силикагеле получили $\lg K_{1\,равн} = 5{,}67 \pm 0{,}08$, $\lg K_{2\,равн} = 9{,}5 \pm 0{,}1$. Найденное Цалеткой и Кыршем значение константы устойчивости комплекса циркония с этилендиаминтетрауксусной кислотой ($\lg \beta_1 \approx 30$) также хорошо совпадает с данными спектрофотометрического определения с помощью конкурирующей реакции ($\lg \beta_1 = 29{,}0 \pm \pm 0{,}9$**) и со значением, полученным методом ионного обмена ($\lg \beta_1 = 29{,}0 \pm 0{,}5$ [322]).

Метод определения констант устойчивости с помощью распределения на силикагеле по математической обработке ана-

* Caletka R., Kyrš M., Rais J., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1443 (1964).
** Intorre B. J., Martell A. E., Inorg. Chem., **3**, № 1 (1964).

логичен методу ионного обмена, однако при этом константам распределения не придается смысл констант обмена. В работах [235, 236] этот метод применен к комплексам протактиния с хлорид-, сульфат-, оксалат-, фосфат- и арсенат-ионами в азотнокислых растворах. Константы устойчивости сульфатных комплексов протактиния были определены Новиковым и др. [237] методом ионного обмена; однако это было сделано в других условиях, так что строгое сопоставление результатов затруднительно.

*Спектрофотометрические методы* исследования комплексных соединений развивались многими исследователями [253—310]. В последнее время Бабко [253] предложил металл-индикаторный метод определения прочности комплексов в ряду различных ионов металлов, образующих комплексы с одним и тем же лигандом. Основным ограничением этого метода являются различные побочные реакции. Например, система Ti(IV)—$H_2O_2$ является хорошим индикатором для изучения фторидных комплексов многих металлов, однако она непригодна для фторидных комплексов циркония, так как последний взаимодействует с $H_2O_2$. В работах [254, 255] этот метод применен для исследования диантипирилметановых комплексов циркония, а также различных комплексов ниобия.

Работ по спектрофотометрическому исследованию ступенчатого комплексообразования немного [257—261, 265—270]. Аблов и Назарова [257] применили метод соответственных растворов для определения констант устойчивости комплексов меди с пиридином. Щукарев и Лобанова [258] установили, что в спиртовых растворах $CoBr_2+LiBr$ образуются ионы $CoBr_j^{2-j}$ $(0 \leqslant j \leqslant 6)$, и определили их константы устойчивости. Яцимирский и Малькова [259, 260] изучили систему $Cu(CH_3COO)_2$—$LiBr$—$CH_3COOH$. В работе [261] предложен метод дифференциальной спектрофотометрии для исследования реакций комплексообразования.

Васильев [265] расчетным способом, предложенным в [20], нашел константы устойчивости комплексов $Fe(CNS)_j^{3-j}$ $(0 \leqslant j \leqslant 6)$. Исследования ступенчатых равновесий спектрофотометрическим методом проводили Голуб и др. [266—270]. Были определены [266] константы устойчивости роданидных комплексов ниобия в метаноле, бутаноле и диметилформамиде, причем в последнем обнаружено образование семи соединений $Nb(CNS)_j$ $(0 \leqslant j \leqslant 7)$. Рябчиков и Борисова [271] методом Яцимирского нашли константы устойчивости комплексов Re(V) с тиомочевиной.

В работе [260] рассмотрена возможность использования всего спектра поглощения в исследуемой области для определения

состава и констант устойчивости. Эта задача решается более просто, если спектр поглощения и соответствующую суммарную оптическую плотность разложить на индивидуальные компоненты. Авторы предложили способ разложения спектра на индивидуальные компоненты и применили его к системе.

Адамович [264] подробно рассмотрел возможность использования кривой насыщения для характеристики комплексных соединений и предложил новый расчетный прием.

Галактионов и Астахов [294—297] изучили образование различных протонсодержащих комплексов ионов редкоземельных элементов с комплексонами.

Обзор работ по спектрофотометрическому исследованию реакций комплексообразования опубликован Колычевым и Парамоновой [263].

*Кинетический метод* исследования комплексообразования в растворах развивают Яцимирский и др. [311—318]. Этим методом [311], в частности, были исследованы комплексные соединения циркония с различными оксикислотами и другими лигандами. Изучение этих процессов основано на способности солей циркония катализировать реакцию окисления иодида перекисью водорода в кислой среде, протекающую по уравнению

$$2I^- + 2H^+ + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O.$$

Уравнение скорости реакции при наличии избытка $H_2O_2$ и постоянного значения pH имеет вид

$$\frac{dC_{I_2}}{dt} = \varkappa C^0_{Zr} C_{I^-} + \text{const}.$$

В присутствии комплексообразователей часть циркония связывается в комплекс, что влечет за собой уменьшение скорости реакции. Аналогичным способом были изучены оксалатные комплексы тория [312], вольфрама [313—316], гадолиния(III) [317]. Последние были изучены с помощью конкурирующей реакции

$$ThC_2O_4^{2+} + Gd^{3+} \rightleftarrows GdC_2O_4^+ + Th^{4+}.$$

Шведов, Степанов и Маслов [319—320] разрабатывают электромиграционный метод определения состава и констант устойчивости. В работе [319] они попытались определить этим способом константы устойчивости оксалатных комплексов циркония.

Большой интерес представляют работы по термохимии процессов комплексообразования. Из работ последнего времени необходимо отметить работы Латышевой [323, 324], Васильева [325] и других авторов [326—328].

За последнее время все больше начинают применять методы электронного и ядерного магнитного резонанса для исследова-

ния процессов комплексообразования в растворах [329, 330]. Вдовенко, Романов и Щербаков [329] методом протонного магнитного резонанса исследовали взаимодействие U(IV) с ионами $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $SO_4^{2-}$, $ClO_4^-$ в 2 *M* растворах $HClO_4$ и определили константы устойчивости комплексов $UBr^{3+}$, $UCl^{3+}$, $UI^{3+}$, $U(SO_4)^{2+}$ и $UClO_4^{3+}$. Замараев и Тихомирова [331, 332] показали, что по мере замещения молекул воды в гидратной оболочке ионов $Cu(H_2O)_6^{2+}$ молекулами аммиака величина *g*-фактора закономерно уменьшается.

Фридман и др. [333—339] изучили процессы образования различных смешанных комплексов. В работе [334] использован потенциометрический метод измерения равновесных концентраций ионов $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ в присутствии различных галогенидов и их смесей и установлено образование смешанных комплексов двух типов: $BA_{3-j}\mathfrak{A}_j$ и $BA_{4-j}\mathfrak{A}_j$. Методом растворимости [336] были определены состав и константы устойчивости смешанных комплексов $AgI_3Br^{3-}$, $AgI_2Br^{2-}$, $AgIBr_2^{2-}$ и $AgICl_2^{2-}$. По растворимости оксалатов кадмия, серебра, свинца и иттрия в растворах, содержащих этилендиамин (en) и $K_2C_2O_4$, найден состав и вычислены константы устойчивости соответствующих соединений. Так, растворимость оксалата кадмия в растворах этилендиамина обусловлена образованием $Cd\,en_2^{2+}$ и $Cd\,en\,C_2O_4$ по реакции

$$2\,Cd\,C_2O_4 + 3\,en = Cd\,en\,C_2O_4 + Cd\,en_2^{2+} + C_2O_4^{2-},$$

а растворимость оксалата серебра — реакцией

$$Ag_2C_2O_4 + 2\,en = Ag\,en\,C_2O_4 + Ag\,en^+.$$

В работе [340] потенциометрическим методом изучены смешанные галогенидороданидные и селеноцианатные комплексы серебра и установлено образование комплексов $Ag(SeCN)(SCN)_2^{2-}$, $AgI_3(SeCN)^{3-}$, $Ag(SeCN)_3I^{3-}$ и др.

Майорова и Фомин [341] по изменению коэффициента распределения тория при экстракции из нитратных сред трибутилфосфатом в присутствии сульфат-иона нашли состав и константы устойчивости смешанных нитратосульфатных комплексов тория.

Если в растворе наряду с нитратными $Th(NO_3)_j^{4-j}$ и сульфатными $Th(SO_4)_k^{4-2k}$ комплексами, характеризующимися константами устойчивости $\beta_{0j}$ и $\beta_{0k}$ соответственно (здесь $\beta_{0k}$ — константа равновесия), образуются смешанные комплексы по

реакции

$$Th^{4+} + jNO_3^- + kHSO_4^- \rightleftarrows Th(NO_3)_j(SO_4)_k^{4-j-2k} + kH^+$$

с константами равновесия $\beta_{jk}$, то величина

$$Q = \Lambda\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_0}\right) = \sum_{k=1} \frac{\beta_{0k}[HSO_4^-]^k}{[H^+]^k} + \sum_{j=1}\sum_{k=1} \frac{\beta_{jk}[NO_3]^j[HSO_4^-]^k}{[H^+]^k} \qquad (6)$$

при постоянной концентрации $HSO_4^-$- и $H^+$-ионов не зависит от концентрации $NO_3^-$-ионов. Здесь $q_0$ — коэффициент распределения $Th^{4+}$ в отсутствие $HSO_4^-$-ионов, $\Delta = K \cdot [NO_3]_b [ТБФ]_0^2$. Из (6) следует, что

$$\lim_{[NO_3^-]\to 0} Q = \sum_{k=1} \frac{\beta_{0k}[HSO_4^-]^k}{[H^+]^k}.$$

Значение $\beta_{01}$ определяется из выражения

$$\lim_{[HSO_4^-]\to 0} \frac{\lim\limits_{[NO_3^-]\to 0} Q}{[HSO_4^-]} = \frac{\beta_{01}}{[H^+]}.$$

Остальные $\beta_{0k}$ находят аналогично. Константы $\beta_{jk}$ были найдены графическим решением уравнения

$$\sum_{j=1}\sum_{k=1} \frac{j\beta_{jk}[NO_3^-]^j[HSO_4^-]^k}{[H^+]^k} = \left(\frac{\partial Q}{\partial [NO_3^-]}\right)_{[HSO_4^-],\,[H^+]}.$$

Таким способом, а также другим расчетным путем были определены константы устойчивости комплексов $Th(NO_3)SO_4^+$, $Th(NO_3)_2SO_4$, $Th(NO_3)_3SO_4^-$.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Остромысленский И. И., ЖРФХО, **42**, 1332, 1500 (1910).
2. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, ГНТИ, М. — Л., 1951.
3. Гринберг А. А., Рябчиков Д. И., Acta Physicochimica, **3**, 555 (1935)
4. Рябчиков Д. И., Изв. Сект. платины, вып. 20, 42 (1946).
5. Рябчиков Д. И., Изв. Сект. платины, вып. 20, 139 (1947).
6. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, АН УССР, Киев, 1955.
7. Яцимирский К. Б., Васильев В. П., Константы нестойкости комплексных соединений, АН СССР, М., 1959.
8. Яцимирский К. Б., Тетюшкина В. Д., ЖНХ, **2**, вып. 2, 320 (1957).

9. Васильев В. П., ЖНХ, **7**, № 8, 1788—1794 (1962).
10. Васильев В. П., Мухина П. С., ЖНХ, **8**, 1895 (1963).
11. Комарь Н. П., ЖНХ, **2**, вып. 5, 1015 (1957).
12. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 9 (1963).
13. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 17 (1963).
14. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 21 (1963).
15. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 28 (1963).
16. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 33 (1963).
17. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 48 (1963).
18. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 56 (1963).
19. Комарь Н. П., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 66 (1963).
20. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., ЖНХ, **7**, 1090 (1962).
21. Ляликов Ю. С., Изв. Молд. фил. АН СССР, № 12 (78), 13 (1960).
22. Карапетьянц М. Х., Скленская Э. В., ЖФХ, **38**, 1312 (1964).
23. Скленская Э. В., Карапетьянц М. Х., ЖНХ, **9**, 2564 (1964).
24. Ильич Г. К., Рубанов В. С., ДАН БССР, **6**, 159 (1962).
25. Дзиомко В. М., ЖНХ, 2700 (1960).
26. Гринберг А. А., Гельфман М. И., ДАН СССР, **133**, 1081 (1960).
27. Гринберг А. А., Гельфман М. И., ДАН СССР, **137**, 87 (1961).
28. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., Гельфман М. И., Svensk Kem. Tidskr., **73**, 18 (1961).
29. Гринберг А. А., Постникова Е. С., ДАН СССР, **153**, 340 (1963).
30. Гринберг А. А., Гельфман М. И., ДАН СССР, **149**, 1328 (1963).
31. Гринберг А. А., Гельфман М. И., ДАН СССР, **150**, 305 (1963).
32. Гринберг А. А., Стеценко А. И., ЖНХ, **7**, 2678 (1963).
33. Гринберг А. А., Хакимов Х. Х., ЖНХ, **6**, 144 (1961).
34. Гринберг А. А., Врублевская Л. В., Гинденгершель Х. И., Стеценко А. И., ЖНХ, **4**, 1018 (1959).
35. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., Гельфман М. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 585 (1963).
36. Кульба Ф. Я., Чернова Н. Н., ЖНХ, **7**, 1595 (1962).
37. Кульба Ф. Я., Чернова Н. Н., ЖНХ, **7**, 1902 (1962).
38. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., ЖНХ, **8**, 1161 (1963).
39. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Назаров В. А., ЖНХ, **8**, 916 (1963).
40. Миронов В. Е., Федоров В. А., Назаров В. А., ЖНХ, **8**, 2109 (1963).
41. Миронов В. Е., Федоров В. А., ЖНХ, **8**, 2529 (1963).
42. Миронов В. Е., Назаров В. А., ЖНХ, **8**, 1857 (1963).
43. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., Тихомиров О. Б., ЖНХ, **8**, 2536 (1963)
44. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Трифонов О. И., ЖНХ, **8**, 2113 (1963).
45. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Яковлев Ю. Б., ЖНХ, **9**, 718 (1964).

46. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Фокина А. В., Голубева В. С., Назаров В. А., ЖНХ, **9**, 2133 (1964).
47. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., ЖНХ, **9**, 1641 (1964).
48. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., Федорова А. В., ЖНХ, **9**, 2138 (1964).
49. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Иванов Ю. Е., ЖНХ, **9**, 1633 (1964).
50. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Федоров В. А., Никитенко Т. Ф., ЖНХ, 2318 (1963).
51. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Химия таллия, Госхимиздат, Л., 1963.
52. Голуб А. М., Косматый Ю. В., ЖНХ, **4**, 1347 (1959).
53. Голуб А. М., Билых О. Г., ЖНХ, **2**, 2723 (1957).
54. Голуб А. М., Иваненко Г. Д., ЖНХ, **3**, 333 (1958).
55. Голуб А. М., Самойленко В. М., ЖНХ, **10**, 328 (1965).
56. Голуб А. М., Скопенко В. В., Померанц Г. Б., ЖНХ, **10**, 344 (1965).
57. Голуб А. М., Романенко Л. И., ЖНХ, 1085 (1960).
58. Птицын Б. В., Текстер Е. Н., Виноградова Л. И., Морачевская М. Д., ЖНХ, **2**, 2025 (1957).
59. Текстер Е. Н., Виноградова Л. И., Птицын Б. В., ЖНХ **4**, 764 (1959).
60. Птицын Б. В., Виноградова Л. И., Васильева Л. Л., ЖНХ, **7**, 1009 (1962).
61. Назарова Л. В., Аблов А. В., ЖНХ, **7**, 1305 (1962).
62. Кабанова О. Л., ЖНХ, 786 (1961).
63. Кабанова О. Л., Данющенкова М. А., Палей П. Н., Anal. Chim. Acta, 66 (1960).
64. Бусев А. И., Типцова В. Г., Соколова Т. А., ЖНХ, 2749 (1960).
65. Бусев А. И., Типцова В. Г., Сорокина Л. М., ЖНХ, 2122 (1962).
66. Новаковский М. С., Мушкина М. Г., ЖНХ, 1068 (1962).
67. Гринберг А. А., Шихеева Л. В., ЖНХ, 559 (1960).
68. Назарова Л. В., Аблов А. В., Дагаев В. А., ЖНХ, **9**, 2129 (1964).
69. Новоселов Р. И., Музыкантова З. А., Птицын Б. В., ЖНХ, **9**, 2590 (1964).
70. Давиденко Н. К., ЖНХ, **9**, 1584 (1964).
71. Звягинцев О. Е., Тихонов В. П., ЖНХ, **9**, 1588 (1964).
72. Звягинцев О. Е., Тихонов В. П., ЖНХ, **9**, 1597 (1964).
73. Кумок В. Н., Серебрянников В. В., ЖНХ, **9**, 2148 (1964).
74. Самойленко В. М., ЖНХ, 70 (1964).
75. Скопенко В. В., Вісник Київськ. ун-ту, сер. астрон., фіз. та хімії., **4**, 81 (1961).
76. Тананаев И. В., Шевченко Г. В., ЖНХ, **6**, 1909 (1961).
77. Сычев А. Я., Гэрбэлэу А. П., ЖНХ, **7**, 269 (1962).
78. Санников Ю. И., Золотавин В. Л., Безруков И. Я., ЖНХ, **8**, 923 (1963).
79. Пожарский Б. Г., Стерлингова Т. Н., Петрова А. Е., ЖНХ, **8**, 1594 (1963).
80. Костромина Н. А., ЖНХ, **8**, 1900 (1963).
81. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., ЖНХ, **8**, 2271 (1963).
82. Шевченко Ф. Д., Кузина Л. А., Укр. хим. ж., **29**, 351 (1963).
83. Назаретян А. М., Андющенко Ф. К., Укр. хим. ж., **29**, 484 (1963).

84. Голуб А. М., Самойленко В. М., Укр. хим. ж., **29**, 789 (1963).
85. Голуб А. М., Кострова Р. А., Укр. хим. ж., **29**, 784 (1963).
86. Давиденко Н. К., в сб. «Редкоземельные элементы», АН СССР, М., 1963, стр. 149.
87. Никольский Б. П., в кн. «Термодинамика и строение растворов», АН СССР, 1959, стр. 122.
88. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Горбунова Р. Г., ЖНХ, **6**, 606 (1961).
89. Захарьевский М. С., Пальчевский В. В., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 184.
90. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Якубов Х. М., в кн. «Химия и термодинамика растворов»», Изд. Ленинградский университет, 1964, стр. 203.
91. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Якубов Х. М., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 220.
92. Никольский Б. П., Пальчевский В. В., Якубов Х. М., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 231.
93. Захарьевский М. С., Гатилова Е. Г., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 244.
94. Гатилова Е. Г., Захарьевский М. С., Пендин А. А., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 253.
95. Гатилова Е. Г., Захарьевский М. С., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 259.
96. Батяев И. М., Пальчевский В. В., Захарьевский М. С., Стрижев Е. Ф., в кн. «Физико-химические свойства растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 148.
97. Батяев И. М., Захарьевский М. С., Пальчевский В. В., в кн. «Физико-химические свойства растворов», Изд. ЛГУ, 1964, стр. 156.
98. Шульман В. М., Крамарева Т. В., Изв. Сибирск. отд. АН СССР, 1961, стр. 55.
99. Буслаев Ю. А., ЖНХ, **7**, 1204 (1962).
100. Кабанова О. Л., ЖНХ, 31 (1960).
101. Сенявин М. М., Сорочан А. М., ЖНХ, **3**, 301 (1958).
102. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., **5**, 1895 (1960).
103. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., ЖНХ, **5**, 280 (1960).
104. Торопова В. Ф., ЖНХ, **1**, 243 (1956).
105. Торопова В. Ф., Наймушин К. В., ЖНХ, 874 (1960).
106. Торопова В. Ф., Сайкина М. К., Луцкая Н. К., ЖНХ, **6**, 2086 (1961).
107. Торопова В. Ф., Кириллова Л. С., ЖНХ, 575 (1960).
108. Мигаль П. К., Пушняк А. Н., ЖНХ, **4**, 1336 (1959).
109. Мигаль П. К., Гринберг Н. Х., ЖНХ, **7**, 1309 (1962).
110. Гринберг Н. Х., Мигаль П. К. в сб. «Теория и практика полярографического анализа»; Кишенев Штиинца, 1962, стр. 240.
111. Мигаль П. К., Ципляковa В. А., ЖНХ, 8, 629 (1963).
112. Мигаль П. К., Ципляковa В. А., ЖНХ, **9**, 601 (1964).
113. Мигаль П. К., Пушняк А Н., ЖНХ, **5**, 610 (1960).
114. Мигаль П. К., Серова Г. Ф. ЖНХ, **9**, 1806 (1964).
115. Турьян Я. И., Бондаренко Н. И., ЖНХ, **4**, 1070 (1959).
116. Бондаренко Н. И., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, **26**, 81 (1962).
117. Турьян Я. И., Чеботарь Н. Г., ЖНХ, **4**, 599 (1959).
118. Турьян Я. И., Штипельман Р. Я., ЖНХ, **4**, 808 (1959).
119. Мигаль П. К., Гринберг Н. Х., Турьян Я. И., ЖНХ, **4**, 1844 (1959).
120. Турьян Я. И., Милявский Ю. С., ЖНХ, **5**, 2242 (1960).
121. Турьян Я. И., Жанталай Б. П., ЖНХ, 1748 (1960).

122. Турьян Я. И., Романов В. Ф., ЖНХ, 7, 1087 (1962).
123. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., ЖНХ, 6, 1850 (1961).
124. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., Collect. Czechosl. Chem. Communs, 26, 215 (1961).
125. Фомин В. В., ЖФХ, 27, 1280 (1953).
126. Фомин В. В., ЖФХ, 29, 1728 (1955).
127. Андреева З. Ф., Колосов И. В., Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 1, 212 (1962).
128. Колосов И. В., Андреева З. Ф., Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 6, 211 (1962).
129. Коренман И. М., Соколов Д. Н., Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 530 (1959).
130. Соколов Д. Н., Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 55 (1962).
131. Дубовенко Л. И., Жулинская Т. Ф., Укр. хим. ж., 30, 228 (1964).
132. Москвин А. И., Захарова Ф. А., ЖНХ, 4, 2151 (1959).
133. Тананаев И. В., Лу Чжо-Да, ЖНХ, 4, 2120 (1959).
134. Тананаев И. В., Дейчман Э. Н., Радиохимия, 3, 712 (1961).
135. Голуб А. М., Скопенко В. В., ДАН СССР, 138, 601 (1961).
136. Голуб А. М., ЖНХ, 4, 1577 (1959).
137. Голуб А. М., ДАН СССР, 120, 1255 (1958).
138. Булатов В. В., Текстер Е. Н., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 170 (1961).
139. Коршунов И. А., Будов Г. М., Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 489 (1959).
140. Виноградова Л. И., Птицын Б. В., ЖНХ, 1, 427 (1956).
141. Виноградова Л. И., Птицын Б. В., ЖНХ, 1, 432 (1956).
142. Птицын Б. В., Текстер Е. Н., ЖНХ, 4, 2249 (1959).
143. Лебедев И. А., Пирожков С. В., Разбитной В. М., Яковлев Г. Н., Радиохимия, 2, 351 (1960).
144. Гельман А. Д., Москвин А. И., Зайцев Л. М., Мефодьева М. П., Комплексные соединения трансурановых элементов, АН СССР, М., 1961.
145. Клыгин А. Ф., Смирнова И. Д., ЖНХ, 4, 43 (1959).
146. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Федоров В. А., Баевский В. А., ЖНХ, 8, 1945 (1963).
147. Колосов И. В., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 133 (1961).
148. Захарова Ф. А., Москвин А. И., ЖНХ, 1228 (1960).
149. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., ЖНХ, 2167 (1962).
150. Тананаев И. В., Терешин Г. С., ЖНХ, 2258 (1963).
151. Моисеев И. В., Бородина Н. Н., Цветкова В. Т., ЖНХ, 543 (1961).
152. Павлинова А. В., Шпаревич А. И., ЖНХ, 2759 (1960).
153. Шпаревич А. И., ЖНХ и в сб. научн. работ Черновицк. мед. ин-та, вып. 10, 311 (1959).
154. Яцимирский К. Б., Кобавлева В. Л., ЖНХ, 9, 357 (1964).
155. Поповичева Н. К., Бирюков А. А., Шленская В. И., ЖНХ, 9, 1482 (1964).
156. Шека З. А., Синявская Э. И., ЖНХ, 10, 394 (1965).
157. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., ЖНХ, 2, 1741 (1957).
158. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., ЖНХ, 2, 2734 (1957).
159. Клыгин А. Я., Коляда Н. С., ЖНХ, 4, 239 (1959).
160. Евтеев Л. И., Радиохимия, 2, 505 (1960).
161. Голуб А. М., Скоробагатько Е. П., Укр., хим. ж., 27, 16 (1961).
162. Турьян Я. И., ЖНХ, 6, 162 (1961).

163. Старостин В. В., Спицын В. И., Силина Г. Ф., ЖНХ, 8, 660 (1963).
164. Фомин В. В., Химия экстракционных процессов, Атомиздат, М., 1960.
165. Фомин В. В., Картушова Р. Е., Руденко Т. И., ЖНХ, 3, 2117 (1958).
166. Соловкин А. С., ЖНХ, 2, 611 (1957).
167. Никитина Г. П., Пушленков М. Ф., Радиохимия, 4, 137 (1962).
168. Прохорова Н. П., Брежнева Н. Е., ЖНХ, 7, 1846 (1962).
169. Шека З. А., Крисс Е. Е., Радиохимия, 4, 720 (1962).
170. Кульба Ф. Я. Макашев Ю. А., Гуллер Б. Д., Киселев Г. В., ЖНХ, 7, 689 (1962).
171. Виларов И. В., Орлова А. И., Бык Г. И., Кислица Н. Ф., Укр. хим. ж., 30, 758 (1964).
172. Алимарин И. П., Шериф Абдель Хамид, Поздренкова И. В., ЖНХ, 10, 389 (1965).
173. Чмутова М. К., Золотов Ю. А., Радиохимия, 6, 640 (1964).
174. Старик И. Е., Ампелогова Г. А., Кузнецов Б. С., Радиохимия, 6, 519 (1964).
175. Землянухин В. И., Савоскина Г. Н., Пушленков М. Ф., Радиохимия, 6, 714 (1964).
176. Савостина В. М., Астахова Е. К., Пешкова В. М., ЖНХ, 9, 80 (1964).
177. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М., ЖНХ, 9, 817 (1964).
178. Бочкова В. М., Пешкова В. М., ЖНХ, 3, 1131 (1958).
179. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Научные доклады высшей школы, 1, 62 (1958).
180. Пешкова В. М., Пэн Ан., ЖНХ, 6, 2082 (1961).
181. Пэн Ан., Пешкова В. М., Вестник МГУ, сер. III, 60 (1962).
182. Мельчакова Н. В., Пешкова В. М., Вестник МГУ, сер. III, 61 (1962).
183. Пешкова В. М., Мельчакова Н. В., Жемчужин С. Г., ЖНХ, 6, 1233 (1961).
184. Мельчакова Н. В., Пешкова В. М., ЖНХ, 8, 1280 (1963).
185. Пешкова В. М., Пэн Ан., ЖНХ, 7, 1484 (1962).
186. Зозуля А. П., Пешкова В. М., ЖНХ, 4, 379 (1959).
187. Пешкова В. М., Зозуля А. П., Научные докл. высш. школы, Химия и хим. технология, № 3, 470 (1958).
188. Пешкова В. М., Зозуля А. П., ЖАХ, 14, 411 (1959).
189. Ефимов И. П., Пешкова В. М., Вестник МГУ, сер. III, № 3, 63 (1962).
190. Пешкова В. М., Пэн Ан., Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технология, 5, 694 (1962).
191. Пешкова В. М., Пэн Ан., ЖНХ, 7, 2110 (1962).
192. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М., Вестник МГУ, № 3, 62 (1964).
193. Астахова Е. К., Савостина В. М., Пешкова В. М., ЖФХ, 38, 2299 (1964).
194. Астахова Е. К., Исследование комплексообразования никеля, кобальта и железа с рядом оксимов, Автореферат канд. дисс., МГУ, М., 1964.
195. Князев Г. А., Фомин В. В., Захаров-Нарциссов О. И., ЖНХ, 1, 342 (1956).
196. Фомин В. В., Успехи химии, 24, 1010 (1955).
197. Фомин В. В., Федотова Л. Н., Синьковский В. В., Андреева М. А., ЖФХ, 29, 2042 (1955).

198. Фомин В. В., Синьковский В. В., ЖНХ, 2316 (1956).
199. Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., Тр. комиссии по анал. химии, 9 (12), 170 (1958).
200. Рябчиков Д. И., Маров И. Н., ЖНХ, 4, 1814 (1959).
201. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., ЖНХ, 5, 1051 (1960).
202. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., Яо Кэ-минь, ЖНХ, 7, 69 (1962).
203. Рябчиков Д. И., Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., Яо Кэ-минь, Acta Chim. Sinica, 27, 19 (1961).
204. Маров М. Н., Рябчиков Д. И., ЖНХ, 7, 1036 (1962).
205. Маров М. Н., Чмутова М. К., ЖНХ, 6, 2656 (1961).
206. Рябчиков Д. И., Маров И. Н., Яо Кэ-минь, ЖНХ, 8, 641 (1963).
207. Рябчиков Д. И., Яо Кэ-минь, Маров И. Н., ЖНХ, 7, 2545 (1962).
208. Рябчиков Д. И., Маров И. Н., Яо Кэ-минь, ЖНХ, 7, 2716 (1962).
209. Золотов Ю. А., Маров И. Н., Москвин А. И., ЖНХ, 6, 1055 (1961).
210. Москвин А. И., Маров И. Н., Золотов Ю. А., ЖНХ, 6, 1813 (1961).
211. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Евтикова Г. А., ЖНХ, 9, 499 (1964).
212. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Евтикова Г. А., ЖНХ, 9, 502 (1964).
213. Ермаков А. Н., Беляева В. К., Маров И. Н., Чмутова М. К., ЖНХ, 4, 493 (1959).
214. Рябчиков Д. И., Маров И. Н., Ермаков А. Н., Беляева В. К., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 965 (1964).
215. Лебедев И. А., Яковлев Г. Н., Радиохимия, 4, 304 (1962).
216. Лебедев И. А., Пирожков С. В., Яковлев Г. Н., Радиохимия, 2, 549 (1960).
217. Лебедев И. А., Яковлев Г. Н., Радиохимия, 455 (1961).
218. Москвин А. И., Перетрухин В. Ф., Радиохимия 6, 206 (1964).
219. Парамонова В. И., ЖНХ, 2, 515 (1957).
220. Парамонова В. И., Латышев Е. Ф., Радиохимия, 1, 458 (1959).
221. Парамонова В. И., Керейчук А. С., Шишляков Б. А., Радиохимия, 1, 650 (1959).
222. Парамонова В. И., Латышев Е. Ф., Радиохимия, 1, 458 (1959).
223. Никольский Б. П., Колычев В. Б., Грекович А. Л., Парамонова В. И., Радиохимия, 2, 330 (1960).
224. Парамонова В. И., Николаева Н. М., Радиохимия, 4, 84 (1962).
225. Парамонова В. И., Керейчук А. С., Чижов А. В., Радиохимия, 5, 63 (1963).
226. Керейчук А. С., Парамонова В. И., Радиохимия, 5, 464 (1963).
227. Парамонова В. И., Солнцева Л. В., Радиохимия, 5, 608 (1963).
228. Парамонова В. И., Моссвич А. Н., Ма Цы-Гуань, Радиохимия, 6, 682 (1964).
229. Парамонова В. И., Платунова Н. Б., Баклановский Е. Д., Радиохимия, 6, 513 (1964).
230. Парамонова В. И., Мосевич А. Н., Игнатьев Ю. Н., Радиохимия, 527 (1964).
231. Сенявин М. М., Тихонова Л. И., ЖНХ, 1, 2772 (1956).
232. Тихонова Л. И., Сенявин М. М., ЖНХ, 2, 74 (1957).
233. Сенявин М. М., Тихонова Л. И., ЖНХ, 7, 1095 (1962).

234. Тихонова Л. И., автореферат канд. дисс., М., 1963.
235. Давыдов А. В., Маров И. Н., Радиохимия, спецвыпуск, 1965.
236. Давыдов А. В., Маров И. Н., Палей П. Н., ЖНХ, в печати (1965).
237. Новиков Ю., Пфреппер, Z. Naturf., **18в**, 993 (1963).
238. Заборенко К. Б., Завальская А. В., Фомин В. В., Радиохимия, **1**, 387 (1959).
239. Гельман А. Д., Крот Н. Н., Ермолаев Н. П., ДАН СССР, **144**, 562 (1962).
240. Колосова И. Ф., Белявская Т. А., Вестн. МГУ, Сер. хим., № **1**, 52 (1963).
241. Белявская Т. А., Колосова И. Ф., ЖНХ, **10**, 441 (1965).
242. Бусев А. И., Капаев Н. А., Вестник МГУ, Сер. мат., механ., астроном., физ., хим., № 1, 135 (1959)
243. Набиванец Б. И., ЖНХ, **7**, 690 (1962).
244. Буколов И. Е., Астахов К. В., Зимин В. И., Таиров В. С., ЖНХ, **7**, 1577 (1962).
245. Костромина Н. А., Радиохимия, **4**, 167 (1962).
246. Панкратова Л. Н., Власов Л. Г., Лапицкий А. В., ЖНХ, **9**, 1763 (1964).
247. Панкратова Л. Н., автореферат канд. дисс., М., 1963.
248. Панкратова Л. Н., Власов Л. Г., Лапицкий А. В., ЖНХ, **9**, 1363 (1964).
249. Самоделов А. П., Радиохимия, **6**, 568 (1964).
250. Коршунов И. А., Почииайло А. П., Тихомирова В. М., ЖНХ, **2**, 68 (1957).
251. Коршунов И. А., Орлова А. А., Амсницкая Р. В., Тр. по химии и хим. технологии (Горький), **2** (8), 327 (1963).
252. Рябчиков Д. И., Волынец М. П., ЖНХ, **10**, вып. 3 (1965).
253. Бабко А. К., ЖНХ, **4**, 1055 (1959).
254. Бабко А. К., Штокало М. И., ЖНХ, 8, 1088 (1963).
255. Бабко А. К., Штокало М. И., Укр. хим. ж., **29**, 1079 (1963).
256. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., ЖНХ, **6**, 1035 (1961).
257. Аблов А. В., Назарова Л. В., ЖНХ, **6**, 2043 (1961).
258. Щукарев С. А., Лобанова О. А., ЖНХ, **6**, 804 (1961).
259. Малькова Т. В., Яцимирский К. Б., ЖНХ, **8**, 332 (1963).
260. Яцимирский К. Б., Малькова Т. В., в кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 102.
261. Малькова Т. В., Шутова Г. А., Яцимирский К. Б., ЖНХ, **9**, 1833 (1964).
262. Парамонова В. И., Платунова Н. Б., Дубровин В. С., Радиохимия, **6**, 505 (1964).
263. Колычев В. Б., Парамонова В. И., в кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 30.
264. Адамович Л. П., ЖНХ, **4**, 1552 (1959).
265. Васильев В. П., Мухина П. С., ЖНХ, **9**, 1134 (1964).
266. Голуб А. М., Сыч А. М., ЖНХ, **9**, 1085 (1964).
267. Голуб А. М., Померанц Г. Б., ЖНХ, **9**, 1624 (1964).
268. Голуб А. М., Скопенко В. В., ДАН СССР, **141**, 851 (1961).
269. Голуб А. М., Кострова Ф. А., Укр. хим. ж., **29**, 128 (1963).
270. Голуб А. М., Кострова Р. А., ДАН УРСР, 1061 (1963).
271. Рябчиков Д. И., Борисова Л. Б., ЖНХ, в печати (1965).
272. Кумок В. Н., ЖНХ, **9**, 362 (1964).

273. Толмачев В. Н., Чмыхало Е. Г., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 140 (1963).
274. Толмачев В. Н, Боберов О. Ф., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 147 (1963).
275. Толмачев В. Н., Уч. зап. ХГУ, **133**, Тр. хим. фак. и НИИ химии ХГУ, **19**, 153 (1963).
276. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., **27**, 682 (1961).
277. Толмачев В. Н., Укр. хим. ж., **27**, 559 (1961).
278. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., **28**, 779 (1962).
279. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., Павлова М. Х., Укр. хим. ж., **29**, 1235 (1963).
280. Волкова А. И., Гетьман Т. Е., Укр. хим. ж., **29**, 1240 (1963).
281. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., **28**, 371 (1962).
282. Аблов А. В., Назарова Л. В., ЖНХ, **5**, 1735 (1960).
283. Аблов А. В., Назарова Л. В., ЖНХ, **2**, 2575 (1957).
284. Крот Н. Н., Ермолаев Н. П., Гельман А. О., ЖНХ, **7**, 2054 (1962).
285. Григорьева В. В., Майстер И. М., ЖНХ, **7**, 2140 (1962).
286. Бугаенко Л. Т., Хуан Гуань-линь, ЖНХ, **8**, 2479 (1963).
287. Бабенко А. С., Толмачев В. Н., Дзизин А. Н., Укр. хим. ж., **29**, 702 (1963).
288. Дубовенко Л. И., Укр. хим. ж., **29**, 698 (1963).
289. Дубовенко Л. И., Укр. хим. ж., **28**, 682 (1962).
290. Дубовенко Л. И., Укр. хим. ж., **28**, 675 (1962).
291. Мубаяджаян М. А., Изв. АН АрмССР, сер. физ.-мат., естествен. и техн. наук, хим. наук, **16**, 229 (1963).
292. Клыгин А. Е., Коляда Н. С., ЖНХ, **6**, 216 (1961).
293. Клыгин А. Е., Павлова В. К., ЖНХ, **6**, 1050 (1961).
294. Галактионов Ю. П., Астахов К. В., ЖНХ, **8**, 896 (1963).
295. Астахов К. В., Верешикин В. Б., Зимин В. И., Зверькова А. Д., ЖНХ, **6**, 2069 (1961).
296. Галактионов Ю. П., Астахов К. В., ЖНХ, **8**, 1935 (1963).
297. Галактионов Ю. П., Астахов К. В., ЖНХ, **8**, 2493 (1963).
298. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., ЖНХ, **8**, 1370 (1963).
299. Миркин В. А., Козловский М. Т., ДАН СССР, **150**, 317 (1963).
300. Козлов А. Т., Крот Н. Н., ЖНХ, **5**, 1959 (1960).
301. Щиголь М. Б., ЖНХ, **6**, 1294 (1961).
302. Гюннер Э. А., ЖНХ, 8, 2334 (1963).
303. Ахмедли М. К., Садыкова А. М., Уч. зап. Азерб. ун-т, сер. хим. наук, 15 (1963).
304. Григорьева В. В., Кондратюк С. Е., ЖНХ, **9**, 2578 (1964).
305. Дулова В. И., Муфтахов А. Г., Узб. хим. ж., **2**, 27 (1960).
306. Комаров Е. В., ЖНХ, 1313 (1959).
307. Гуревич А. М., Преображенская Л. Д., Комаров Е. В., Осичева Н. П., Радиохимия, 32 (1960).
308. Козлов А. Г., Крот Н. Н., ЖНХ, 1959 (1960).
309. Клыгин А. Е., Павлова В. К., ЖНХ, 1516 (1960).
310. Панкратова Л. Н., Лапицкий А. В., Визгин В. П., Власов Л. Г., ЖНХ, **9**, 2117 (1964).
311. Яцимирский К. Б., Райзман Л. П., ЖНХ, **8**, 1107 (1963).
312. Яцимирский К. Б., Жуков Ю. А., ЖНХ, **7**, 1583 (1962).
313. Яцимирский К. Б., Прик К. Е., ЖНХ, **7**, 1589 (1962).
314. Яцимирский К. Б., Прик К. Е., ЖНХ, **9**, 178 (1964).
315. Яцимирский К. Б., Романов В. Ф., ЖНХ, **9**, 1578 (1964).
316 Яцимирский К. Б., Прик К. Е., ЖНХ, **9**, 1838 (1964).
317. Яцимирский К. Б., Жуков Ю. А., ЖНХ, **7**, 2807 (1962).

318. Яцимирский К. Б., Калинина В. Е., ЖНХ, **9**, 1117 (1964).
319. Шведов В. П., Степанов А. В., Радиохимия, **2**, 261 (1960).
320. Шведов В. П., Маслов Е. И., Радиохимия, **4**, 427 (1962).
321. Москвин А. И., Зайцев В. П., Гельман А. Д., Радиохимия, **6**, 214 (1964).
322. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Евтикова Г. А., ЖНХ (1965), в печати.
323. Латышева В. А., Нечаев К. П., Савельева З. А., в кн. «Химия и термодинамика растворов», Изд. ЛГУ, Л., 1964.
324. Латышева В. А., в сб. «Химия редк. элементов», ЛГУ, Л., 1964, стр. 133.
325. Васильев В. П., ЖНХ, **7**, 555 (1962).
326. Кульба Ф. Я., Макашев Ю. А., ЖНХ, **7**, 1280 (1962).
327. Яцимирский К. Б., Гуськова Л. В., ЖНХ, **2**, 2039 (1957).
328. Яцимирский К. Б., Сарачева Г. А., ЖНХ, **4**, 294 (1959).
329. Вдовенко В. М., Романов Г. А., Щербаков В. А., Радиохимия, **5**, 664 (1963).
330. Щербаков В. А., в кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 203.
331. Замараев К. И., Тихомирова Н. Н., Ж. структ. хим., **5**, 691 (1964).
332. Замараев К. И., Тихомирова Н. Н., Ж. структ. хим. **5**, 621 (1964).
333. Фридман Я. Д., Сарбаев Дж. С., ЖНХ, **4**, 1849 (1959).
334. Фридман Я. Д., Сарбаев Дж. С., Сорочан Р. И., ЖНХ, **5**, 791 (1960).
335. Фридман Я. Д., Сарбаев Дж. С., Изв. АН КиргССР, сер. естеств. наук, **5**, 125 (1963).
336. Фридман Я. Д., Сарбаев Дж. С., Вересова Р. А., ЖНХ, **7**, 305 (1962).
337. Фридман Я. Д., Сорочан Р. И., Долгашова Н. В., ЖНХ, **7**, 2127 (1962).
338. Фридман Я. Д., Вересова Р. А., Долгашова Н. В., Сорочан Р. И., ЖНХ, **8**, 676 (1963).
339. Фридман Я. Д., ЖНХ, **6**, 1501 (1961).
340. Голуб А. М., Скопенко В. В., Померанц Т. Б., ЖНХ, **10**, 344 (1965).
341. Майорова Е. П., Фомин В. В., ЖНХ, **3**, 1937 (1958).

# *Приложение*

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА *

К гл. 2


1. Frei V., Podlahova J., Cheker-Ztg. Chem. Apparat., **87**, 47 (1963). Константы нестойкости и подвижности $ZnClO_4^+$ и $CdClO_4^+$.
2. Heistand R. H., Clearfield A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2566 (1963). Влияние состава солевого фона на константу образования монохлороферри-комплекса.
3. Katiyar S. S., Chauhan B. S., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1375 (1963). Устойчивость хелатов трехвалентного железа с крезотиновыми кислотами. Спектрофотометрическое исследование хелатов трехвалентного железа с *м*-крезотиновой кислотой.
4. Lumme P., Lumme H., Suomen kem., **36**, B176 (1963). Об образовании основных хлоратов и хлоратных комплексов двухвалентной меди в водных растворах.
5. MacAuley A., Nancollas G. H., J. Chem. Soc., **5**, 2215 (1961). Термодинамика ассоциации ионов. Часть VII. Оксалаты некоторых переходных металлов.
6. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem., **34**, B47 (1961). Образование комплексов меди с 1,2-диаминопропаном в водных растворах.
7. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem., **36**, B205 (1963). Потенциометрическое исследование ионизации N, N′-диэтилэтилендиамина и его комплексов с медью в водном растворе.
8. Näsänen R., Meriläinen P., Butkewitsch O., Suomen kem., **35**, B219 (1962). Влияние хлорида калия на устойчивость комплексов цинка с 1,2-диаминопропаном в водном растворе.
9. Näsänen R., Meriläinen P., Heinänen E., Suomen kem., **35**, B15 (1962). Комплексы никеля с 1,2-диаминопропаном в водном растворе.
10. Rai A. K., Mehrotra R. C., Z. phys. Chem., BRD, **29**, 237 (1961). Комплексы двухвалентных металлов с некоторыми низшими *н*-алконоатами. Моноацетатные комплексы меди и цинка.
11. Richards D. H., Sykes K. W., J. Chem. Soc., **9**, 3626 (1960). Ассоциации ионов и скорости реакции. Часть I. Спектрофотометрическое изучение гидролиза трехвалентного железа.


---

* Список дополнительной литературы составлен канд. хим. наук И. Н. Маровым.

## К гл. 4


1. Cigén R., Acta chem. scand., **16**, 1271 (1962).
Комплексообразование борат-ионов с *о*-оксималахитовым зеленым. Изучение равновесий и скоростей реакции.
2. Dragulescu C., Simonescu T., Vilceanu N., Studii si cercetari stiinte chim. Acad. RPR. Baza Tim., **9**, 67 (1962).
Комплексы металлов с антранилдиуксусной кислотой. Сообщ. V. Комплекс индия с антранилдиуксусной кислотой.
3. Mahadevan N., Sathe R., Venkateswarlu Ch., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1005 (1963).
Спектрофотометрическое исследование комплексообразования титана с салициловой и этилендиаминтетрауксусной кислотами методом Жоба с применением вспомогательных комплексообразующих агентов.
4. Mathur P., Sathe R., Venkateswarlu Ch., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 387 (1964).
Об использовании дополнительных лигандов в методе изомолярных растворов Жоба.
5. Nanda R. K., Aditia S., Z. phys. Chem., BRD, **35**, 139 (1962).
Изучение равновесий, связанных с ассоциацией ионов. Спектрофометрическое определение термодинамических констант нестойкости $Al(SO_4)^+$, $GaSO_4^+$ и $InSO_4^+$.
6. Negoiu D., Vasilescu C., Rev. chim. Acad. RPR, **8**, 123 (1963).
Изучение реакции урана (VI) с *п*-аминосалицилатом натрия.
7. Pelletier S., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **57**, 287, 295, 301 (1960).
Исследование комплексов металлов с аминокислотами. I. Исследование комплексов валина с ионом $Ni^{2+}$. II. Определение констант образования комплексов $Ni^{2+}$ с валином при разных температурах. Применение нового косвенного электрометрического метода. III. Определение констант образования комплексов $Ni^{2+}$ с метионином и серином при разных температурах. IV. Оценка эффекта внутреннего комплексообразования и исследование влияния кристаллического поля, создаваемого аминокислотами, на различные уровни энергии иона $Ni^{2+}$. V. Влияние растворителя при разных температурах на константы диссоциации метионина, валина и их комплексов с ионом $Ni^{2+}$. VI. Определение при разных температурах констант диссоциации аргинина и его комплексов с некоторыми ионами металлов.


## К гл. 5


1. Anderegg G., Helv. chim. acta, **44**, 1673 (1961).
Применение теории ошибок при определении констант устойчивости комплексов металлов методом pH. I.
2. Anderegg G., Helv. chim. acta, **45**, 901 (1962).
Применение электронной вычислительной машины для решения некоторых задач химии комплексных соединений.
3. Asmus E., Z. analyt. Chem., **183**, 401 (1961).
Критическое исследование пределов применимости метода непрерывных изменений Жоба. Часть II.
4. Curthoye G., Swinkels D. A., Analyt. chim. acta, **24**, 589 (1961).
Определение констант устойчивости.
5. Deelstra H., Vanderleen W., Verbeek F., Bull. Soc. chim. belg. **72**, 632 (1963).

Расчет констант устойчивости комплексов α-оксикарбоновых кислот с некоторыми лантанидами с применением высокоскоростной счетной машины.
6. Frei V., Z. Chem., **3**, 70 (1963).
Расчет констант диссоциации комплексных кислот и оснований.
7. Ingri N., Sillen L. G., Acta chem. scand., **16**, 173 (1962).
Быстродействующие вычислительные машины как дополнение к графическим методам. II. Некоторые программы для исследования равновесий при комплексообразовании.
8. Irving H., J. Chem. Soc., **8**, 2056 (1962).
Замечания о вычислении констант устойчивости с помощью графического метода Олерупа.
9. Irving H., Stacey M. H., J. Chem. Soc., **5**, 2019 (1961).
Комплексы металлов с *бис*-3-ди-(карбоксиметил)-аминопропиловым эфиром. Вычисление констант устойчивости с помощью быстродействующих электронных счетных машин.
10. Karmalkar P. K., Z. phys. Chem., **218**, 189 (1961).
Новые методы оценки констант устойчивости.
11. Klausen K. S., Langmyhr F. J., Analyt. chim. acta., **28**, 335 (1963).
Применение метода непрерывных изменений для классификации комплексов с молекулярным отношением 1 : 1.
12. Kwiatkowski E., Roczn. Chem., **37**, 481 (1963).
О свойствах касательных к кривым, получаемым в методе молярных отношений при изучении комплексообразования в растворе.
13. Rabido S. W., Moore R. H., J. Phys. Chem., **65**, 371 (1961).
Применение высокоскоростных вычислительных машин для определения констант образования хлорных комплексов Sn(II) по способу наименьших квадратов.
14. Randal W. J., Martin D., Moeller T., Proc. Chem. Soc., **9**, 340 (1961).
Применение быстродействующей вычислительной машины для вычисления констант образования комплексов трехвалентных металлов.
15. Rescigno A., Ann. chimica, **50**, 365 (1960).
Внутрикомплексные соединения. Сообщение I. Методы расчета констант основности и констант образования комплексов металлов.
16. Rydberg J., Acta chem. scand., **14**, 157 (1960).
Метод наименьших квадратов для расчета констант равновесия некоторых комплексов металлов.
17. Rydberg J., Acta chem. scand., **15**, 1723 (1961).
О вычислении констант устойчивости комплексов методом наименьших квадратов.
18. Rydberg J., Advances Chem. Coord. Compounds, N. Y., McMillan, 1961.
Расчет констант комплексообразования методом наименьших квадратов.
19. Rydberg J., Sullivan J. C., Acta chem. scand., **13**, 2057 (1959).
Расчет констант равновесия из экстракционных данных методом наименьших квадратов на счетнорешающем приборе.
20. Schwarzenbach G., Szilard I., Helv. chim. acta, **45**, 1222 (1962).
Протонированные комплексы металлов с бидентатными лигандами.
21. Sen B., Analyt. chim. acta, **27**, 515 (1962).
Способы расчета ступенчатых констант образования методом Бьеррума.
22. Sullivan J., Rydberg J., Miller W. F., Acta chem. scand., **13**, 2023 (1959).

Применение высокоскоростных цифровых вычислительных машин для вычисления констант комплексообразования методом наименьших квадратов.

23. Stagg W. R., Powell J. E., Inorg. Chem., **3**, 242 (1964).
Комплексы трехвалентных редкоземельных элементов с изомасляной, $\alpha$-гидрокси-изомасляной и 2, $\beta$, $\beta'$-гидрокси-изомасляной кислотами.

24. Šůcha L., Chem. listy, **54**, 344 (1960).
Общие основы методов определения констант устойчивости соединений в растворах.

25. Tamres M., J., Phys. Chem., **65**, 654 (1961).
Общее рассмотрение образования молекулярных комплексов в растворе.

26. Tobias R. S., Hugus Z. Z., J. Phys. Chem., **65**, 2165 (1961).
Расчет на вычислительной машине методом наименьших квадратов комплексообразования двухвалентного олова с хлорид-ионом, гидролиз двухвалентного олова и пригодность метода собственной среды.

27. Tockstein A., Z. Chem., **3**, 249 (1963).
Потенциометрическое исследование продуктов реакции и сложных равновесий. I. Потенциометрия с использованием реакции нейтрализации.

28. Varga L. P., Freund H., J. Phys. Chem., **66**, 21, 187 (1962).
Константы образования в системе фторида тантала. I. Потенциометрическое исследование и изучение анионного обмена. Доказательство существования комплексов с координационным числом девять. II. Изучение потенциалов танталового электрода.

29. Varga L. P., Hume D. N., Inorg. Chem., **2**, 201 (1963).
Анализ на вычислительной машине данных по исследованию комплексов $HfF_n$ методом потенциометрии и экстракции.

30. Varga L. P., Hume D. N., Inorg. Chem., **3**, 77 (1964).
Анализ на вычислительной машине стабильных и динамических моделей $Hf-F_n$ по экстракции с три-октил-фосфиновой кислотой.

31. Vřešťal J., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 1521 (1961).
Номографический метод исследования состава и устойчивости окрашенных комплексов.

**К гл. 7**

1. Albert A., Serjeant E. P., Biochem. J., **76**, 621 (1960).
Количественное изучение сродства природных веществ к металлам. 1. Потенциометрический метод для очень плохо растворимых комплексов и его применение к комплексам с анионом аденина.

2. Anderegg G., Helv. chim. acta, **43**, 825 (1960).
Комплексоны. Комплексы типа 1 : 2 катионов редкоземельных металлов с нитрилотриацетатом.

3. Anderegg G., Helv. chim. acta, **43**, 1530 (1960).
Производные пиридина в качестве комплексообразователей. II. Комплексообразование ионов трехвалентного железа с пиридинкарбоновыми кислотами.

4. Anderegg G., Helv. chim. acta, **45**, 1303 (1962).
Комплексы металлов с полиаминами. XI. Комплексы с 2-аминометил-1,3-диаминопропаном.

5. Anderegg G., Helv. chim. acta, **46**, 1011 (1963).
Производные пиридина как комплексообразователи. IV. Комплексы металлов с хелидамовой кислотой.

6. Anderegg G., L'Eplattenier F., Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, **46**, 1400 (1963).
Комплексы гидроксамовых кислот. II. Применение pH-метода.

7. Ando Takeshi, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1395 (1962).
Синтез комплексообразующих агентов. I. Устойчивость внутрикомплексных соединений металлов с бензиламин-N, N-диуксусной кислотой и ее нитропроизводными.

8. Antikainen P. J., Rossi V. M. K., Suomen kem., **33**, B94 (1960).
О внутреннем комплексообразовании пентаэритрита с оксикислотами.

9. Armeanu V., Luca C., Z. phys. Chem., DDR, **214**, 81 (1960).
Влияние заместителей в молекуле аммиака на устойчивость комплексных ионов серебра с соответствующими аминами.

10. Armeanu V., Luca C., Z. phys. Chem., DDR, **217**, 389 (1961).
Влияние заместителей в молекуле аммиака на устойчивость комплексных ионов серебра с соответствующими аминами. II. Устойчивость комплексных ионов серебра, образованных некоторыми алифатическими аминами и алкиланилинами.

11. Atkinson G., Bauman J., Inorg. Chem. **1**, 900 (1962).
Термодинамика комплексов, образованных ионами переходных металлов и 2, 2-дипиридилом.

12. Banford L., Géary W. J., J. Chem. Soc., **1**, 378 (1964).
Устойчивость комплексов некоторых металлов с α-окси-α-пиридилметансульфоновыми кислотами.

13. Bag S., Fernando O., Freiser H., Inorg. Chem., **3**, 93 (1964).
Влияние хелатообразования на структуру некоторых оксихинальдиновых кислот.

14. Batzar K., Chester A., Goldberg D., J. Chem. Engng. Data, **8**, 293 (1963).
Термодинамическое изучение комплексов меди с N-(2-аминоэтил)-морфолином.

15. Bear J. L., Choppin G. R., Quagliano J. V., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1601 (1962).
Комплексы лантанидов с α-меркаптоуксусной кислотой.

16. Bear J. L., Choppin G. R., Quagliano J. V., J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 513 (1963).
Комплексы лантанидов с меркаптокарбоксилатными лигандами.

17. Beck M. T., Halmos M., Nature, **191**, 1090 (1961).
Константы устойчивости комплексов двухвалентной меди с продуктами восстановления 2, 2′-дипиридила.

18. Bhattacharya A. K., Rao G. S., Z. phys. Chem., DDR, **219**, 11 (1962).
Физико-химическое исследование комплексообразования ионов бериллия с органическими лигандами. Часть IV. Комплексы с малоновой кислотой и ее производными.

19. Bolton S., Ellin R. I., J. Pharmac. Sci., **51**, 533 (1962).
Количественное исследование хелатов пиридин-2-альдоксима.

20. Brasted R., O'Brien T., Heino W., Inorg. Chem., **3**, 503 (1964).
Внутрикомплексные соединения металлов с *о*-ксилилендиамином и *гомо-о*-ксилилендиамином.

21. Brauner P. A., Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, **45**, 2030 (1962).

Комплексы металлов с полиаминами. XII. Комплексы с *цис-цис*-1, 3, 5-триаминоциклогексаном.

22. Březina F., Monatsh. Chem., **94**, 772 (1963).
Комплексообразование редкоземельных элементов с яблочной кислотой.

23. Broomhead J., McKenzie H., Mellor D., Austral. J. Chem., **14**, 649 (1961).
Комплексы двухвалентной меди с пирролидином.

24. Cabani S., Ianducci M., J. Chem. Soc., **1**, 278 (1962).
Константы устойчивости комплексов двухвалентных цинка и никеля с 2, 2-пиридилом.

25. Cabani S., Ianducci M., Ann. chimica., **52**, 1030 (1962).
Исследование равновесий образования дипиридильных комплексов двухвалентных марганца и кобальта.

26. Cabani S., Moretti G., Scrocco, J. Chem. Soc., **1**, 88 (1962).
Константы устойчивости комплексов двухвалентной меди с 2, 2-пиридилом.

27. Cadario L., Andrei Z., Studia Un. Babes-Bolyai Chem., **7**, 59 (1962).
Комплексы трехвалентных металлов с оксикислотами. XIV. Потенциометрическое исследование ферритартратов.

28. Callego-Andreu R., Jolin-Buzo T., An. Real Soc. esp. fis. y. quim., **B59**, № 6, 427 (1963).
Константы равновесия комплексов серебра с серином и аланином.

29. Campi E., Ann. chimica., **53**, 96 (1963).
Комплексы ионов металлов с тартроновой, яблочной, малоновой и янтарной кислотами.

30. Cefola M., Taylor R. C., Gentile P. S., Celiano A. V., J. Phys. Chem., **66**, 790 (1962).
Координационные соединения. III. Хелаты иона уранила с оксикислотами, меркаптокислотами и аминокислотами.

31. Cefola M., Tompa A., Celiano A., Gentile P., Inorg. Chem., **1**, 290 (1962).
Координационные соединения. II. Тенденция в устойчивости некоторых хелатов редкоземельных элементов.

32. Choppin G. R., Chopoorian J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 97, 1961 (1962).
Комплексы лантанидов с $\alpha$-оксикарбоксилатными лигандами.

33. Clarke K., Cowen R. A., Gray G. W., Osborn E. H., J. Chem. Soc., **1**, 245 (1963).
Соотношение между константами диссоциации производных салицилового альдегида и константами устойчивости их комплексных ионов.

34. Christensen J., Izatt R., Hale J., Pack R., Watt G., Inorg. Chem., **2**, 337 (1963).
Термодинамика комплексообразования металлов с цианид-ионами. II. Значения $\Delta G^0$, $\Delta H^0$ и $\Delta S^0$ для образования тетрацианоникелат-иона в водном растворе.

35. Christensen A., Nørlund R. S. E., Acta chem. scand., **17**, 1315 (1963).
Равновесия в водных растворах. Системы нитрат кадмия — тиосемикарбазид и нитрат кадмия—этилентиомочевина.

36. Coates E., Evans J., Rigg B., Trans. Faraday Soc., **59**, 2369 (1963).
Комплексообразование солохрома фиолетового R. Часть 5. Некоторые комплексы металл—краситель—аминокислота.

37. Coates E., Rigg B., Trans. Faraday Soc., **58**, 2058 (1962).
Комплексообразование солохрома фиолетового R. Часть 4. Константы устойчивости некоторых комплексов красителя с металлами.

38. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers a. Colourists, **78**, 612 (1962).
Некоторые физико-химические свойства солохрома фиолетового R и его комплексов с металлами.

39. Cockerell L., Walton H., Suryaraman M., J. Phys. Chem., **66**, 75 (1962).
Комплексы металлов с аминами в ионном обмене. II. Комплексы 2-аминоэтанола и этилендиамина. III. Диаминокомплексы одновалентного серебра и двухвалентного никеля.

40. Cohen S., Iwamoto R., Kleinberg J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1844 (1960).
Вольтаметрическое исследование комплексов металлов с помощью вращающегося платинового электрода.

41. Connick R., Paule A., J. Phys. Chem., **65**, 1216 (1961).
Фторидные комплексы ионов $Ag^+$ и $Sn^{2+}$ в водных растворах.

42. Corsini A., Fernando Q., Freiser H., Inorg. Chem., **2**, 224 (1963).
Влияние комплексообразования с ионом металла на кислотную диссоциацию лиганда 4-(2-пиридилаза)-резорцина.

43. Crutchfield C., McNabb W., Hazel J., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 291 (1962).
Комплексы уранил-иона с некоторыми простыми органическими кислотами.

44. Dale J., Banks C., Inorg. Chem., **2**, 591 (1963).
Изучение равновесия комплексообразования металлов с 1,10-фенантролином методом потенциометрического титрования.

45. Day M., Rouayheb G., J. Chem. a. Engng. Data, **5**, 508 (1960).
Константы устойчивости хелатов металлов в безводном этаноле.

46. Desai S., Kabadi M., J. Indian Chem. Soc., **38**, 805 (1961).
Ступенчатые константы устойчивости комплексов кадмия с пиридином, β-пиколином и γ-пиколином.

47. Desai A., Kabadi M., Current Sci., **32**, 15 (1963).
Потенциометрическое исследование 3-аминопиридиновых комплексов кадмия.

48. Desai I. R., Nair V., J. Chem. Soc., **6**, 2360 (1962).
Исследование комплексов металлов в растворах. I. Фталаты некоторых переходных металлов.

49. Dutt N., Bandyopadhayya P., Sci. and Cult., **27**, 403 (1961).
Комплексные соединения лантанидов с β-дикетонами.

50. Dutt Y., Singh R., Indian J. Chem., **1**, 402 (1963).
Определение констант образования комплексов некоторых двухвалентных металлов с 2-окси-2′,4′,-4-триметоксибензилом.

51. Eeckhaut L., Verbeek F., Deelstra H., Hoste J., Analyt. chim. acta, **30**, 369 (1964).
Устойчивость комплексов некоторых лантанидов с метилэтилгликолятом и метилпропилгликолятом.

52. Ellison H., Edwards J., Healy E., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1820 (1962).
Реакции образования комплексов теллурата с полиолами. I. Термодинамика ионизации теллуровой кислоты и образование комплексов.

53. Ekman A., Suomen Kem., **35**, B11 (1962).
Устойчивость хелатов двухвалентных металлов с 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой в водных растворах.

54. Erickson L. E., Denbo J. A., J. Phys. Chem., **67**, 707 (1963).
Константы образования слабых комплексов; комплексы состава 1 : 1 малат-иона с катионами щелочных металлов в водном растворе.

55. Feng P. K., Fernando Q., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2115 (1960).
Устойчивость комплексов двухвалентных металлов с 4-оксибензтиазолом.

56. Feng P. K., Fernando Q., Inorg. Chem., **1**, 426 (1962).
Устойчивость комплексов двухвалентных металлов с некоторыми замещенными 4-оксибензотиазолами.

57. Frei V., Loub J, Z. phys. Chem., DDR, **222**, 249 (1963).
Исследование растворов тартрата цинка.

58. Fresco J., Freiser H., Inorg. Chem., **2**, 82 (1963).
Устойчивость хелатов некоторых замещенных 8-оксихинолинов.

59. Frost A. E., Carlson A. A., J. Organ. Chem., **24**, 1581 (1959).
Константы кислотной диссоциации N-аралкилэтилендиаминов и константы устойчивости их хелатов меди.

60. Furlani C., Cervone E., Ann. chimica, **52**, 564 (1962).
Константы устойчивости цитратных и тартратных комплексов цинка и кадмия.

61. Gažo J., Chem. zvesti, **16**, 439 (1962).
Нитрат-ион как лиганд в комплексах двухвалентной меди.

62. Ghosh N. N., Majumder M. N., J. Indian Chem. Soc., **40**, 945 (1963).
Исследование комплексных соединений N-бензолсульфонилглицина с некоторыми ионами металлов.

63. Green R. W., Ooi G. K. S., Austral. J. Chem., **15**, 786 (1962).
Комплексы металлов с 6-оксиметилпиридин-2-карбоновой кислотой.

64. Grenthe I., J. Am. Chem. Soc., **83**, 360 (1961).
Соотношение устойчивости дипилинатов редкоземельных элементов.

65. Grenthe I., Acta chem. scand., **16**, 1695 (1962).
Об устойчивости ацетатных, гликолятных и тиогликолятных комплексов трехвалентных европия и америция.

66. Grenthe I., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6258, 1960 (1961).
Соотношения устойчивости ацетилацетонатов редкоземельных элементов.

67. Grenthe I., Tobiasson I., Acta chem. scand., **17**, 2101 (1963).
Термодинамические свойства комплексов редкоземельных элементов. I. Константы устойчивости комплексов редкоземельных элементов с дигликолят-ионом.

68. Grimes J. H., Huggard A., Wilford S., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1225 (1963).
Устойчивость хелатов щелочноземельных металлов с некоторыми полиаминополикарбоновыми кислотами.

69. Gupta A. K., Powell J. E., Inorg. Chem., **1**, 955 (1962).
Константы образования комплексных соединений, полученных взаимодействием N′-оксиэтилэтилендиамин-N, N, N′-триацетатов редкоземельных элементов с эквивалентными количествами оснований.

70. Gustafson R., Martell A., J. Phys. Chem., **67**, 576 (1963).
Тенденция хелатов трехвалентного железа к гидролизу.

71. Hanania G., Irvine D., J. Chem. Soc., **7**, 2745 (1962).
Влияние координации на ионизацию Часть I. Комплексы двух- и трехвалентного железа с пиридин-2-альдоксимом.

72. Хара Тадаси, Кисигэ Сигэру, Sci. Engng. Rev. Doshisha Univ., 2, 45 (1961).
Константы устойчивости хелатов металлов с этилацетоацетатом.

73. Hawkins C., Perrin D., J. Chem. Soc., **4**, 1351 (1962).
Окислительно-восстановительные потенциалы комплексов металлов в воде. Некоторые комплексы меди.

74. Held R., Goldberg D., Inorg. Chem., **2**, 585 (1963).
Термодинамическое исследование координационных соединений ионов переходных металлов с 2-пипеколиламином и 2-(2-аминоэтил)-пиперидином.

75. Hering R., Krüger W., Kühn G., Z. Chem., **2**, 374 (1962).
Кислотные свойства и комплексообразующая способность N-бензилиминодиуксусной, N-метилиминоуксусной, С-бензилнитрилотриуксусной и С-бензилиминодиуксусной кислот.

76. Herman M., Van Poucke L., Eeckhaut Z., Bull. Soc. chim. belg., **72**, 385 (1963).
Потенциометрическое исследование комплексов серебра с N,N'-*бис*-(2-оксиэтил)-дитиооксамидом.

77. Holmes F., Jones F., J. Chem. Soc., **6**, 2398 (1960).
Комплексы металлов с гистамином и его некоторыми структурными аналогами. Часть I.

78. Holmes F., Jones F., J. Chem. Soc., **7**, 2818 (1962).
Комплексы металлов с гистамином и его некоторыми структурными аналогами. Часть II. Комплексы металлов с 2,2-аминоэтилимидазолом.

79. Holmes F., Jones K., Torrible E., J. Chem. Soc., **11**, 4790 (1961).
Комплексообразующие соединения, подобные 2,2-дипиридилу. Часть I. Некоторые лиганды, содержащие имидазол.

80. Inman D., Nature, **194**, 279 (1962).
Определение констант устойчивости в расплавах нитратов щелочных металлов.

81. Inman D., Bockris J., Trans. Faraday Soc., **57**, 2308 (1961).
Комплексные ионы в расплавленных солях; гальванистатическое исследование.

82. Irani R., J. Phys. Chem., **65**, 1463 (1961).
Комплексообразование с фосфорными соединениями. V. Температурная зависимость констант кислотной диссоциации и констант образования комплексов с магнием.

83. Irani R., Moedritzer K., J. Phys. Chem., **66**, 1349 (1962).
Комплексообразование металлов с соединениями фосфора. VI. Константы кислотности моно- и полиметилендифосфиновых кислот и их комплексообразование с кальцием и магнием.

84. Irving H., Pettit D., Advances Chem., Coordinat. Compounds, N. Y., 1961.
Сравнение устойчивости хелатов металлов, содержащих атомы N, P и As в качестве донорных атомов.

85. Irving H., Pettit L., J. Chem. Soc., **3**, 1546 (1963).
Устойчивость комплексов металлов с некоторыми С-замещенными производными глицина.

86. Irving H., Pettit L., J. Chem. Soc., **5**, 3051 (1963). Устойчивость комплексов металлов с 1,4-пиперазиндиуксусной кислотой.

87. Irving H., Silva J., J. Chem. Soc., **1**, 448 (1963).
Устойчивость комплексов одновалентного таллия и щелочных металлов с урамилдиуксусной кислотой.

88. Irving H., Silva J., J. Chem. Soc., 2, 945 (1963).
Комплексы металлов с N-(2-пиридилметил)-иминодиуксусной кислотой.

89. Irving H., Silva J., J. Chem. Soc., 2, 1144 (1963).
Комплексоны, содержащие в гетероциклах донорные атомы кислорода.

90. Israéli Y. J., Bull. Soc. Chim. France, 11—12, 2199 (1962).
pH-Метрическое определение констант устойчивости комплексов металлов с лигандами, имеющими две основные группы.

91. Israéli Y. J., Bull. Soc. Chim. France, 8—9, 1979 (1963).
Константы образования смешанных комплексов, содержащих глицин и этилендиаминтетраацетат.

92. Izatt R. M., Wrathall J., Anderson K., J. Phys. Chem., 65, 1914 (1961).
Исследование систем двухвалентная медь—аланин и двухвалентная медь—фенилаланин в водных растворах. Зависимость констант диссоциации и констант образования от температуры.

93. Johansson A., Wanninen E., Talanta, 10, 769 (1963).
Комплексометрический анализ пиро- и трифосфатов. I. Константы устойчивости комплексов пиро- и трифосфорной кислот с протоном и некоторыми металлами.

94. Johnson A., Mort M. S., Peters R., Wada M., Tex, 21, 453 (1962).
Влияние заместителей на устойчивость хелатов *о*-оксиазосоединений.

95. Kemula W., Hulanichi A., Nawrot W., Roczn. chem., 36, 1717 (1962).
Потенциометрическое исследование диэтилдитиокарбаматных комплексов двухвалентной ртути.

96. Khan M., Taqui, Martell A., J. Am. Chem., Soc., 84, 3037 (1962).
Хелаты металлов с аденозиндифосфорной и аденозинмонофосфорной кислотами.

97. Kido H., Fernelius W., J. Phys. Chem., 64, 1927 (1960).
Изучение координационных соединений. XIX. Константы образования некоторых производных металлов с β, δ-трикетонами.

98. Kido H., Fernelius W., Haas C., Analyt. chim. acta, 23, 116 (1960).
Исследования координационных соединений. XVII. Константы образования солей некоторых металлов с оксихинонами.

99. Kivalo P., Schalien R., Suomen kem., 35, B7 (1962).
Потенциометрическое исследование гистамина и его хелатов металлов. IV. Хелаты цинка с гистамином в водном растворе.

100. Kolat R., Powell J., Inorg. Chem., 1, 293 (1962).
Ацетатные комплексы редкоземельных и некоторых переходных металлов.

101. Kolling O., Inorg. Chem., 1, 561 (1962).
Потенциометрическое исследование реакций между галогенидами и двухвалентными цинком, кадмием, ртутью и свинцом в ледяной уксусной кислоте.

102. Konrad D., Vlcek A., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 595 (1963).
Потенциометрическое изучение системы Co(2+) — Co(3+) — этилендиамин.

103. Kurson B., Bull. Soc. Chim. France, 5, 1030 (1962).
Комплексы меди с пиридин-2-альдоксимом.

104. Lane T., Kandathil A., J. Am. Chem. Soc., 83, 3782 (1961).
Устойчивость хелатов некоторых веществ оксинового типа. III. Шиффовы основания.

105 Lane T., Quinlan K., J. Am. Chem. Soc., 82, 2994 (1960).
Связь металлов с бензимидазолами.

106. Lane T., Quinlan K., J. Am. Chem. Soc., 82, 2997 (1960).
Константы устойчивости комплексов различных металлов с 2-оксиметилнафтимидазолами.

107. Lane T., Sam A., J. Am. Chem. Soc., 83, 2223 (1961).
Устойчивость хелатов металлов с лигандами оксихинолинового типа. II. 4-Оксибензтиазолы.

108. Lane T., Sam A., Kadathil A., J. Am. Chem. Soc., 82, 4462 (1960).
Устойчивость хелатов металлов с некоторыми соединениями оксинового типа.

109. Lane T., Thomson J., J. Am. Chem. Soc., 82, 4179 (1960).
Влияние структуры на устойчивость некоторых хелатов с гетероциклическими аминами.

110. Li N., Tang Ph., Advances Chem. Coordinat. Compounds, N. Y., 1961.
Устойчивость координационных соединений окиси дейтерия.

111. Liberti A., Curro P., Calabro G., Ricerca scient., Parte 2, Sez. A, 3, 36 (1963).
Потенциометрическое исследование комплексов иона цинка с монокарбоксильными лигандами (ацетатом, гликолятом, монохлорацетатом).

112. Lister M., Wilson D., Canad. J. Chem., 39, 2606 (1961).
Устойчивость $CoBr^+$ и $NiBr^+$.

113. McKay D., Trans. Faraday Soc., 57, 712 (1961).
Комплексы меди с замещенными гистидинами.

114. Martin D., J. Am. Chem. Soc., 83, 1076 (1961).
Способность некоторых α-меркаптоацетамидов к образованию хелатов с двухзарядными ионами металлов.

115. Martin D., Janusonis G., Martin B., J. Am. Chem. Soc., 83, 73 (1961).
Устойчивость комплексов двухвалентных металлов с некоторыми β-кетоиминами.

116. Martin R. P., Pâris R., Bull. Soc. Chim. France, 3, 570 (1963).
Применение метода потенциометрической поверхности к исследованию системы медь—гликоколь.

117. May W., Jones M., J. Inorg. Chem., 24, 511 (1962).
Константы устойчивости некоторых комплексов двухвалентной меди с ароматическими карбоновыми кислотами и их связь с уравнением Гаммета.

118. Naxwell D., Smith P., Wilford S., Nature, 198, 577 (1963).
Устойчивость некоторых хелатов щелочноземельных элементов с тетрациклином.

119. Moeller T., Ferrus R., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 261 (1961).
Исследование редкоземельных элементов. XXIII. Теплота и энтропия образования хелатов типа 1 : 1 N-оксиэтилэтилендиаминтетрауксусной кислоты с трехзарядными катионами.

120. Moeller T., Ferrus R., Inorg. Chem., 1, 49 (1962)
Исследования редкоземельных элементов. LXXIII. Энтальпия и энтропия образования хелатов 1 : 1 и 1 : 2 нитрилотриуксусной кислоты с трехзарядными ионами.

121. Moeller T., Thompson L., Inorg. Chem., 29, 499 (1962).
Исследование комплексообразования редкоземельных элементов. XXV. Устойчивость хелатов диэтилентриаминпентауксусной кислоты.

122. Murakami Y., Nakamura K., Tokunga M., Bull. Chem. Soc. Japan., **36**, 669 (1963).
Порядок устойчивости в хелатных соединениях металлов. I. Комплексы 4-карбокси- и 4-сульфопирокатехина.

123. Nagano K., Kinoshita H., Tamura Z., Chem. Pharm. Bull., **11**, 999 (1963).
Комплексы ионов металлов с изоникотиноилгидразином и родственными соединениями. III. Ступенчатые константы образования различных комплексных ионов металлов, определенные методом рН-титрования.

124. Nair V., Talanta, **9**, 27 (1962).
Потенциометрическое с рН-измерением изучение комплексов некоторых двухвалентных металлов с 5-сульфосалициловой кислотой.

125. Näsänen R., Suomen kem., **33**, B111 (1960).
Изучение комплексообразования пирокатехин-3, 5-дисульфоновой кислоты с некоторыми двухвалентными металлами.

126. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem., **34**, 875 (1961).
Образование и устойчивость смешанных хелатов меди с 1, 2-диаминопропаном и 5-сульфосалициловой кислотой в водных растворах.

127. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem., **34**, B127 (1961).
Влияние перхлората натрия на образование комплексов цинка и меди с 1, 2-диаминопропаном.

128. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem., **35**, B79 (1962).
Константы устойчивости комплексов меди с 5-сульфосалициловой кислотой в водных растворах перхлората натрия.

129. Näsänen R., Meriläinen P., Suomen kem, **36**, B97 (1963).
Тенденция этилендиамина, N, N-диэтилэтилендиамина и 1,3-диаминопропана к образованию комплексов с медью.

130. Ostacoli G., Campi E., Cibrario N., Saini G., Gazz. chim. ital., **91**, 349 (1961).
Комплексы иона $Cu^{2+}$ с дикарбоновыми сульфированными кислотами типа $(CH_2)_m[S(CH_2)_nCOOH]_2$.

131 Österberg R., Acta chem. scand., **14**, 471 (1960).
Комплексообразование двухвалентной меди с О-фосфорилэтаноламином.

132. Park M. V., Nature, **197**, 283 (1963).
О комплексах ферри-иона с салициловой кислотой и родственными ей соединениями.

133. Pattnaik R., Pani S., J. Indian Chem. Soc., **38**, 709 (1961).
Изучение цитратных комплексов двухвалентных цинка и марганца.

134. Pattnaik R., Pani S., J. Indian Chem. Soc., **38**, 896 (1961).
О цитратном комплексе стронция.

135. Pecci J., Foye W., J. Am. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., **49**, 411 (1960).
Соединение салициловой, гентизиновой и салицилуровой кислот с катионами тяжелых металлов.

136. Perrin D. D., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5642 (1960).
Комплексы металлов с 1-N-оксиаденином и 1-N-оксиаденизонином.

137. Popescu I., Bostan M., Craciun A., Poni M., Studii si cercetari stiint Acad. RPR **12**, 7 (1961).
Соединения ауринтрикарбоновой кислоты с металлами. I. Константы диссоциации ауринтрикарбоновой кислоты. II. Константы образования соединений ауринтрикарбоновой кислоты.

138. Powell J., Kolat R., Paul G., Inorg. Chem., 3, 518 (1964).
Константы устойчивости хелатов редкоземельных металлов с некоторыми монокарбоксилатными лигандами.

139. Powell J., Mackey J., Inorg. Chem., **1**, 418 (1962).
Определение константы устойчивости комплексов редкоземельных элементов с N′-оксиэтилэтилендиамин-N, N, N′-триацетатом.

140. Powell J., Suzuki Y., Inorg. Chem., **3**, 690 (1964).
Константы образования глиоксалатных комплексов редкоземельных элементов.

141. Ray A. K., Z. anorg. u. allgem. Chem., **305**, 207 (1960).
Устойчивость комплексов меди с бигуанидином.

142. Reeves R., Bragg P., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2491 (1962).
Реакция образования хелатов при взаимодействии с гидроксоамминкупроатов с диолами.

143. Roppongi A., Kato T., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1086 (1962).
Устойчивость комплексов конденсированных фосфатов. I. Комплексы щелочноземельных металлов.

144. Roppongi A., Kato T., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1092 (1962).
Устойчивость комплексов конденсированных фосфатов. II. Комплексы редкоземельных металлов.

145. Salvesen B., Medd. Norsk. farmac. selskap, **24**, 93 (1962).
Об образовании координационных соединений. Исследование некоторых комплексов ртути и висмута.

146. Saraiya S., Suudaram A., J. Scient. & Industr. Res., **B26**, 264 (1962).
Комплексы диаминциклогексантетрауксусной кислоты. I. Комплексы тория.

147. Schiller L., Bernauer K., Fallab S., Experientia, **27**, 540 (1961).
Фталоцианины в водном растворе. О механизме образования комплексов металлов.

148. Schneider F., Schaeg W., Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem., **327**, 74 (1962).
Комплексные соединения тяжелых металлов с производными имидазола и близких к нему гетероциклов.

149. Schwabe K., Nebel D., Z. phys. Chem., DDR, **220**, 329 (1962).
Потенциометрическое исследование плутония.

150. Sigel H., Brintzinger H., Helv. chim. acta, **46**, 701 (1963).
Комплексы ионов металлов с 1-окси-2-аминопиридином. I. Комплексы с лигандами в их нейтральной форме.

151. Sigel H., Brintzinger H., Erlenmeyer H., Helv. chim. acta, **46**, 712 (1963).
Комплексы металлов с 2-аминопиридин-1-оксидом. II. Комплексы с лигандами в анионной форме.

152. Salvesen B., Bjerrum J., Acta chem. scand., **16**, 735 (1962).
Изучение координации ионов металлов в растворе. I. Комплексообразование дифенилфосфинбензол-*м*-сульфоната со ртутью.

153. Smith M., Souchay P., Compt. rend. Acad. sci., **254**, 3690 (1962).
Соединения никеля с триэтаноламином.

154. Smith T. D., J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 314 (1959).
Влияние фтор-иона на координирование урана(IV).

155. Snavely F., Craver G., Inorg. Chem., **1**, 890 (1962).
Соединения арилазопиразолонов с металлами. IV. Концентрационные константы образования комплексов с азопиразолоновыми соединениями, содержащими *о*-карбоксиметокси- и *о*-карбокситиометокси-группы.

156. Snavely F., Yoder C., Suydam F., Inorg. Chem., 2708 (1963).
Арилазопиразолон-производные металлов. V. Молярные отношения азопиразолона, содержащего *о*-диметиламиногруппу.

157. Sobkowska A., Minczewski J., Roczn. chem., **35**, 47 (1961).
Потенциометрическое исследование системы ион уранила—аскорбиновая кислота.

158. Sonesson A., Acta chem. scand., **14**, 1495 (1960).
Химия комплексных ионов трехвалентных редкоземельных элементов. V. Ацетатная и гликолятная системы иттрия.

159. Soni K. P., Trivedi A. M., J. Indian Chem. Soc., **37**, 349 (1960).
Кажущиеся константы диссоциации диэтилдитиокарбаминовой кислоты.

160. Storm A., Acta chem. scand., **17**, 667 (1963).
Устойчивость хелатов ионов Co(2+), Ni(2+), Mn(2+) и Zn с 7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновой кислотой (ферроном).

161. Struss A., Martin D., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1409 (1963).
Получение соединений металлов с β-дикетоиминами реакцией хелатного обмена.

162. Sturrock P., Loughran E., Watters J., Inorg. Chem., **1**, 457 (1962).
Изучение устойчивости и основности трифосфатных комплексов двухвалентной меди с применением амальгамного электрода.

163. Szilárd I., Acta chem. scand., **17**, 2674 (1963).
Константы устойчивости комплексов ионов металлов с гидроксиламином в водном растворе.

164. Tanaka N., Ebata K., Murayama T., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 124 (1962).
Потенциометрическое определение константы образования роданидного комплекса ртути (II).

165. Teyssié P., Anderegg G., Schwarzenbach G., Bull. Soc. chim. belg., **71**, 177 (1962).
Комплексы металлов с полиаминами. Комплексы N, N′-ди-(3-аминопропил)-пропилендиамина.

166. Thomson L. C., Inorg. Chem., **1**, 430 (1962).
Комплексы редкоземельных элементов. I. Иминодиуксусная кислота.

167. Thomson L., Loraas J., Inorg. Chem., **2**, 594 (1963).
Комплексы редкоземельных элементов. VI. N-оксиэтилиминодиуксусная кислота.

168. Tien H. T., Harrington G., Inorg. Chem., **3**, 214 (1964).
Комплексообразование AgCl и $AgCl_2^-$ в растворах.

169. Tsin-Jao J., Sommer L., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 1150 (1962).
Внутрикомплексные соединения трехвалентного железа с *п*-аминосалициловой кислотой.

170. Tsuchiya R., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 666 (1962).
Термодинамическое исследование комплексов кобальта. X. Химическое равновесие между аквопентамминкобальти-комплексом и оксалат-ионом.

171. Tucci E., Doody B., Li N., J. Phys. Chem., **65**, 1570 (1961).
Константы кислотной диссоциации и константы комплексообразования некоторых производных пиримидина.

172. Uhlig E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **311**, 249 (1961).
Комплексные соединения 2-*бис*-(карбоксиметил)-амино-5-окситерефталевой кислоты с ионами легких переходных металлов.

173. Uhlig E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **320**, 283 (1963).
Комплексообразование с N-производными 2,5-диаминотерефталевых кислот. V. Устойчивость хелатов 2,5-*бис*-[карбоксиметил-(β-оксиэтил)-амино]-терефталевой и 2-[карбоксиметил-(β-оксиэтил)-амино]-бензойной кислот.

174. Valladas-Dubois S., Bull. Soc. chim. France, **5**, 967 (1961).
Исследование комплексов двухвалентной меди с гистидином.

175. Van Tassel J., Wendlandt W., Sturm E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 810 (1961).
Химия сольватированных внутрикомплексных соединений металлов. IV. Хелаты трехвалентного скандия, четырехвалентного тория и шестивалентного урана.

176. Verbeek F., Deelstra H., Meded. Vlaamse chem. veren., **24**, 167 (1962).
Определение констант устойчивости комплексов. Часть I. Потенциометрические методы.

177. Vlačil F., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 658 (1961).
Константы устойчивости некоторых хелатов металлов с диацетилоксимсалицилальгидразоном и диацетилоксимсалицилоилгидразоном.

178. Weitzel G., Schaeg W., Schneider F., Liebigs Ann. Chem., **632**, 124 (1960).
Устойчивость и строение комплексов цинка с производными гистидина.

179. Yasuda M., Z. phys. Chem. BRD, **27**, 333 (1961).
Устойчивость хелатов двухвалентных металлов с бензолтрикарбоновыми кислотами.

180. Yasuda M., Z. phys. Chem. BDR, **29**, 377 (1961).
Устойчивость комплексов некоторых замещенных в положении 8 производных хинолина с двухвалентными металлами.

181. Yasuda M., Yamasuki K., Ohtaki H., Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 1067 (1960).
Устойчивость комплексов двухвалентного марганца с некоторыми карбоновыми кислотами.

**К гл. 8**

1. Andrews A., Romary J., Inorg. Chem., **2**, 1060 (1963).
Полярографическое определение комплексов кадмия с пиразолом.

2. Beníšek L., Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 1957 (1960).
Полярографическое исследование комплексных соединений койевой кислоты.

3. Conradi G., Kopanica M., Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 1600 (1963).
Полярографическое исследование комплексообразующих свойств триэтилентетрамин-N, N, N′, N″, N‴, N‴-гексауксусной кислоты.

4. Christie J., Osteryoung R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1841 (1960).
Полярографическое определение констант устойчивости комплексных ионов в расплавленном $LiNO_3$—$KNO_3$.

5. Еленкова Н., Годишник хим.-технол. ин-та, 8, 113 (1962).
Влияние аниона буферного раствора на высоту полярографических волн ионов металлов при исследовании комплексов. I. Исследование комплексов ацетата кадмия в ацетатном буферном растворе.

6. Еленкова Н., Годишник хим.-технол. ин-та, 8, 125 (1962).
Влияние аниона буферного раствора на высоту полярографических волн ионов металлов при исследовании комплексов. II. Исследование цитратных комплексов кадмия в цитратном буферном растворе.

7. Fisher J., Hall J., Analyt. Chem., 34, 1094 (1962).
Полярографическое исследование комплексов двухвалентной меди с моно-, ди- и триэтаноламинами.

8. Furlani D., Giuliani A., Ricerca scient, Parte 2, Sez. A, 3, 819 (1963).
Исследование электродных процессов некоторых комплексов свинца гальванистатическим методом.

9. Gergely A., Szarvas P., Korondan I., Acta chim. Acad. Scient. hung., 26, 313 (1961).
О комплексах *d*-глюкозаминовой кислоты с двухвалентными металлами.

10. Habashy G., J. Chem. U. A. R., 4, 169 (1961).
Полярографическое изучение титана. 3. Органические комплексы четырехвалентного титана.

11. Hála J., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 905 (1964).
Полярографическое изучение комплексов урана (VI) с сульфосалициловой кислотой.

12. Holtzelaw H., Sheetz D., J. Am. Chem. Soc., 75, 3053 (1953).
Полярографическое исследование некоторых координационных соединений кобальта.

13. Hsiung Hsiao-shu, Brown G., J. Electrochem. Soc., 110, 1085 (1963).
Полярография π-комплексов кобальта, хрома и титана в формамиде и диметилформамиде.

14. Ivase A., J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 81, 1486 (1960).
Константы устойчивости хелатов редкоземельных металлов с диэтилентриаминпентауксусной кислотой.

15. Keller R., Eyke D., Univer. Colorado Studies Ser. Chem. a. Pharmacy, 3, 1942 (1961).
Полярографическое исследование некоторых N-монозамещенных этилендиаминовых комплексов меди, кадмия, свинца и цинка.

16. Larson R., Iwamoto R., Inorg. Chem., 1, 316 (1962).
Определение констант образования аквокомплексов двухвалентной меди в нитрометане электрохимическим методом и методом ИК-спектрофотометрии.

17. McAuley A., Nancollas G., Trans. Faraday Soc., 56, 1165 (1960).
Комплексообразование в растворах оксалата меди.

18. Mackey J., Hiller M., Powell J., J. Phys. Chem., 66, 311 (1962).
Константы устойчивости некоторых редкоземельных элементов с некоторыми аминополикарбоновыми кислотами.

19. McMasters D. DiRaimondo J. Jones L., Lindley R, Zeltmann E., J Phys Chem., 66, 249 (1962).
Полярографическое определение констант устойчивости оксалатных двухвалентных меди и кадмия в легкой и тяжелой воде.

20. Maki N., Hirano T., Musha S., Ann. Rep Radiat. Center Osaka Prefect, 3, 26 (1962).

Полярография комплексных соединений двух- и трехвалентного кобальта с фенантролином.

21. Мацуока Манабу, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 82, 1036 (1961).
Полярографическое исследование комплексов меди с треонином.

22. Nelson I., Iwamoto R., Inorg. Chem., 3, 661 (1964).
Полярографическая оценка констант образования аквокомплексов меди(II) в ацетоне.

23. Newman L., Hume D., J. Am. Chem. Soc., 83, 1795 (1961).
Полярографическое исследование смешанных комплексов цианидов ртути.

24. Nyman C., Roe D., Plane R., J. Am. Chem. Soc., 83, 323 (1961).
Приближенные константы образования комплексов Pb(II) и Te(I), определенные по данным полярографического исследования.

25. Pecsok R., Meeker R., Shields L., J. Am. Chem. Soc., 83, 2081 (1963).
Хелаты кадмия с койеной кислотой.

26. Pecsok R, Schaefer W., J. Am. Chem. Soc., 83, 62 (1961).
Салицилатные и 5-сульфосалицилатные комплексы двухвалентного хрома.

27. Petek M., Branica M., J. Polarogr. Soc., 9, 1 (1963).
Полярографическое исследование ацетилацетонатов металлов. I. Ацетилацетонаты трехвалентного железа.

28. Ram A., Kumar S., Sinha B., Indian. J. Chem., 1, 237 (1963).
Полярографическое исследование пирофосфатных комплексов железа.

29. Roe D., Masson D., Nyman C., Analyt. Chem., 33, 1464 (1961).
Термодинамические константы образования комплексных ионов двухвалентной ртути с тремя алкиламинами.

30. Saraiya S., Srinivasan V., Sundaram., Current Sci., 31, 187, (1962).
Полярографическое исследование комплексов кадмия и свинца с ацетилацетоном.

31. Selmer-Olsen A., Acta chem. scand., 15, 2052 (1961).
Определение константы устойчивости комплекса висмута с 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислотой.

32. Senise P., Neves E., J. Am. Chem. Soc., 83, 4146 (1961).
Полярографическое исследование водных растворов ионов металлов и азид-иона. I. Реакция кадмия с азид-ионом.

33. Smith J., Cruickhank A., Donoghue J., Pysz J., Inorg. Chem. 1, 148 (1962).
Полярографическое исследование комплексов двухвалентного кадмия с аминокислотами.

34. Stankoviansky S., Königstein J., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1997 (1962).
Определение констант образования комплексов ртути с некоторыми новыми веществами комплексонового типа при помощи полярографического метода.

35. Szegedi R., Miklos I., Fémipari kutató int. közl., 3, 422 (1959).
Полярографическое определение константы устойчивости комплекса висмута с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

36. Tamura Z., Nagano K., Chem. a. Pharmac. Bull., 11, 793 (1963). Комплексы металлов с изоникотиноилгидразином и родственными соединениями. I. Ступенчатые константы образования комплексов кадмия с изоникотиноилгидразином, определенные из полярографических данных.

37. Tanaka N., Ebata K., Takahari T., Buil. Chem. Soc, Japan, 35, 1836 (1962).
Полярографическое и хронопотенциометрическое исследование реакций диссоциации комплексов нитрилтриацетатов кадмия.

38. Tanaka N., Kato K., Bull. Chem. Soc. Japan., 33, 417 (1960).
Константы образования ацетатных комплексов металлов. II. Полярографическое определение констант образования ацетатных комплексов двухвалентных меди, свинца и цинка.

39. Tanaka N., Kamada M., Osawa H., Sato G., Bull. Chem. Soc. Japan., 33 1412 (1960).
Константы образования ацетатных комплексов металлов. III. Полярографическое определение констант образования ацетатных комплексов двухвалентных кадмия и кобальта.

40. Tanaka N., Ogino H., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1040 (1961).
Полярографическое определение константы образования сульфатного комплекса двухвалентного никеля.

41. Tochstein A., Z. Chemie, 1, 3 (1961).
Полярографическое определение равновесий в комплексных соединениях. I.

42. Tribalat S., J. Electroanalyt. Chem., 1, 443 (1960).
Исследование родаиидных комплексов с помощью полярографических кинетических волн монороданидного комплекса четырехвалентного титана.

43. Tribalat S., Caldero J., Compt. rend. Acad. sci., 255, 925 (1962).
Использование кинетических волн для изучения роданидных и хлоридных комплексов. Сравнение некоторых данных со спектрофотометрическими результатами.

44. Whealy R., Bland B., Talanta, 9, 823 (1962).
Реакция кадмия с 8-оксихинолином.

45. Ubaez A., J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 81, 1486 (1960), A 100.
Константы устойчивости редкоземельных элементов с диэтилентриаминпентауксусной кислотой.

46. Ямада Акираб, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 84, 224 (1963), A 16.
Полярографическое исследование комплексных оксалатных и малонатных ионов трехвалентного железа.

47. Ясукоути К., Урабэ Н., J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 84, 215 (1963).
Влияние хелатообразования на полярограмму комплекса кобальта с ализарином.

48. Цзян Хун-ци, Сюй Гуан-Сянь, Acta chim. sinica, 27, 65 (1961).
Полярографическое изучение комплексов металлов. V—VI.

**К гл. 9**

1. Czakis M., Roczn. chem., 34, 729 (1960).
Образование комплексного иона $[Hg(SCN)_2Br]^-$.

2 Czakis M., Swinarski A., Roczn. chem., 36, 389 (1962).
Образование и свойства комплексного иона $[Hg(SCN)_2Br]^-$.

3. Haight G. P., Springer C. H., Heilman O. J., Inorg. Chem., **3**, 195 (1964).
Изучение растворимости замещенных аммониевых солей галогенидных комплексов. III. Система висмут—хлор.
4. Hsu Kwang-hsien, Tan Tseng-hen, Yen Chi-min, Scientia sinica, **9**, 232 (1960).
Вычисление ступенчатых констант устойчивости моно- и полиядерных комплексов по данным растворимости.
5. Irani R. R., Callis C. F., J. Phys. Chem., **64**, 1398 (1960).
Связывание металлов в комплексы соединениями фосфора. I. Термодинамика ассоциации линейных полифосфатов с кальцием. II. Растворимость кальциевых мыл линейных карбоновых кислот.
6. Rossotti H. S., J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 18 (1960).
Ограничения метода растворимости лиганда для изучения образования комплексных соединений.
7. Schmidt J. G., Trimble R. F., J. Phys. Chem., **66**, 1063 (1962).
Константы устойчивости монодипиразиновых комплексов серебра.
8. Scott S. B., Dartau R. G., Sapsoonthorn S., Inorg. Chem., **1**, 313 (1962).
Бромидные комплексы одновалентного таллия.
9. Seth R. L., Dey A. K., J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 312 (1961).
Расчет состава и устойчивости аммиачных комплексов серебра из данных по растворимости.
10. Sinha S. N., Dey A. K., Res. J. Hindi Sci. Acad., **2**, 111 (1959).
Расчет состава, устойчивости и свободной энергии образования иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ из данных по растворимости в насыщенном растворе хлорида серебра в $NH_4OH$.
11. Sinistri C., Ricerca scient., Parte 2, Sez. **A2**, № 6, 638 (1962).
Исследование комплексных ионов в расплавленной эквимолекулярной смеси $NaNO_3$—$KNO_3$. Сообщение I. Комплексы $CdCl^+$, $PbCl^+$, TlCl и $AgSO_4^-$.
12. Stoughton R. W., Fry A., Barney J., J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 286 (1961).
Исследование образования комплексов тория с иодатом в водных растворах.

**К гл. 10**

1. Allen K., McDowell., J. Phys. Chem., **67**, 1138 (1963).
Изучение сульфатных комплексов тория из данных по экстракции в сульфат ди-*н*-дециламина.
2. Bhatki K., Rane S., Kabadi M., Chem. Eng., Daber, **9**, 175 (1964).
Образование хелатов меди и никеля и их константы устойчивости.
3. Bruin H., Temple R., Austral. J. Chem., **15**, 153 (1962).
Константы устойчивости моно- и ди-теноилтрифторацетонатов бериллия.
4. Burger K., Dyrssen D., Acta chem. scand., **17**, 1489 (1963).
О комплексообразовании палладия с диметилглиоксимом.
5. Choi S., Tuck D. G., Inorg. Chem., **2**, 780 (1963).
Изучение образования анионных комплексов в системе с нитратом двухвалентной ртути методом жидкостной экстракции.
6. Choppin G., Unrein P., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 387 (1963).
Галогенидные комплексы лантанидов.

7. D'Amore, Chiantella V., Corigliano F., Ann. chimica, **53**, 1466 (1963).
Исследование роданидных комплексов двухвалентного кобальта методом распределения.

8. Dyrssen D., Hennichs M., Acta chem. scand., **15**, 47 (1961).
Химия растворов комплексов меди и никеля с диметилглиоксимом.

9. Gere D., Meloan C. E., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1507 (1963).
Соэкстракция воды с *трис*-(4, 7-дифенил-1, 10-фенантролин)-железом (2+) в хлороформ, нитробензол и деканол-1.

10. Ishimori T., Nakamura E., Radiochim. acta, **1**, 6, (1962).
Некоторые комплексные соединения четырехвалентного нептуния и аналогичные им ионы.

11. Keder W. E., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 138 (1960).
Комплексные ионы нептуния, экстрагируемые ТБФ из смесей азотной и хлорной кислоты.

12. Liberti A., Chiantella V., Ann. chimica., **52**, 495 (1962).
Исследование 8-оксихинолиновых комплексов четырехвалентного титана методом экстракции растворителями.

13. Liberti A., Chiantella V., Corigliano F., Ann. chimica, **52**, 813 (1962).
Исследование комплексов четырехвалентного титана с теноилтрифторацетоном и салициловой кислотой методом экстракции растворителями.

14. Morris D. F. C., Short E., J. Chem., Soc., **7**, 2662 (1962).
Хлоридные и бромидные комплексы цинка. II. Изучение жидкостной экстракции с применением индикаторных количеств $Zn^{65}$.

15. Navratil O., Kolařik Z., Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 3009 (1961).
Экстракция органическим растворителем комплексов тория и иттрия с пикролоновой кислотой.

16. Pierce T., Peck P. F., Res. Group. U. K. Atomic Energy Author., № AERE—R 4187, 1962.
Рассмотрение некоторых методов определения комплексов в двухфазной системе.

17. Pierce T., Peck P. F., Analyt. chim. acta, **27**, 392 (1962).
Комплекс трехвалентного галлия с дифенилтиокарбазоном.

18. Stary J., Prasilova J., J. Inorg. Nucl. Chem., **17**, 361 (1961).
Исследование хелатов шестивалентного урана методами экстракции и ионного обмена.

19. Stary J., Balek V., Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 809 (1962).
Исследование комплексов шестивалентного урана с $\alpha$-оксикислотами экстракционным методом.

20. Tatsuya S., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1463 (1964).
Распределение некоторых лантанидов с оксалат-, сульфат-, хлорид- и роданид-ионами при 25°.

21. Sůcha L., Chem. listy, **54**, 1019 (1960).
Определение констант устойчивости комплексных соединений экстракционным методом.

22. Venkatesvarlu K., Das P. Charan., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 730 (1963).
Экстракция трехвалентного таллия из солянокислых растворов.

23. Warre C. G., J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 103 (1961).
Стерические эффекты при экстракции иттрия и лантана кислыми 2-этилгексилфенацилфосфонатом.
24. White J., Kelly P., Li N., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 337 (1961).
Динонилнафталинсульфоновая кислота и три-*н*-октиламин как жидкие ионообменники для изучения хлоридных комплексов трехвалентного железа и индия.
25. White J., Tang P., Li N. C., J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 255 (1960).
Динонилнафталинсульфокислота как жидкий катионообменник для исследования комплексов.

**К гл. 11**

1. Ahrand S., Karipides D., Noren B., Acta chem. scand., **17**, 411 (1963).
Фторидные и сульфатные комплексы четырехвалентного циркония.
2. Banerje D., Tripathi K., J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 199 (1961).
Ассоциация шестивалентного урана с анионами в среде хлорной кислоты.
3. Beukenkamp J., Herrington K., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3022 (1960).
Изучение методом ионного обмена природы двухвалентного железа в растворах серной и хлорной кислот.
4. Bruin H., Fardy J. J., Temple R., Austral. J. Chem., **16**, 376 (1963).
Поведение салицилатных комплексов бериллия при ионном обмене.
5. Bukata S., Marinsky J., J. Phys. Chem., **68**, 258 (1964).
Метод непрерывных изменений Жоба для изучения комплексов с применением ионного обмена.
6. Чжан Кай-чэн, Хуасюэ тунбао, **4**, 217 (1962).
Применение метода катионного обмена для определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворе.
7. Choppin G., Moy D., Holm L., Radioisotopes phys. sci and ind., Vienna, vol. 3, 283 (1962).
Изучение ионного обмена в системах $\alpha$-оксикарбоновая кислота—лантаниды и актиниды.
8. D'Amore G., Calabro G., Curro P., Atti Soc. Peorit. Sci. fis., mat., natur, **8**, 491 (1962).
Исследование комплексов в растворах с применением ионитов. Сообщение II. Система двухвалентная медь—бром.
9. Danon J., J. Inorg. Nucl. Chem., **13**, 112 (1960).
Определение констант устойчивости нитратов тория с помощью анионного обмена.
10. Deelstra H., Verbeek F., Bull. Soc. chim. belg., **73**, 597 (1964).
Определение ступенчатых констант устойчивости методом ионного обмена $\alpha$-гидроксиизобутарата лантана.
11. Eliezer I., Marcus Y., Israel Atomic Energy Commiss., № 620 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов при постоянной ионной среде.
12. Eliezer I., Marcus Y., Israel Atomic Energy Commiss., № 782 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов. XI. Применение метода постоянной ионной среды к системам ртуть—галогенид.
13. Fronaeus S., Lundqvist I., Sonesson A., Acta chem. scand., **16**, 1936 (1962).
Метод изучения комплексообразования металлов на анионообменниках.

14. Gilav E., Herling J., J. Phys. Chem., **66**, 1208 (1962).
Определение констант устойчивости комплексов с применением газовой хроматографии.

15. Gnepf H., Gübeli O., Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, **45**, 1171 (1962).
Константы устойчивости моноядерных комплексов фосфата стронция.

16. Grenthe I., Acta chem. scand., **16**, 2300 (1962).
Хлоридные комплексы трехвалентного америция.

17. Grenthe I., Acta chem. scand., **17**, 1814 (1963).
Об устойчивости ацетатных и гликолятных комплексов кюрия(III).

18. Grenthe I., Noren B., Acta chem. scand., **14**, 2216 (1960).
Об устойчивости нитратных и хлоридных комплексов плутония(IV).

19. Grimaldi M., Liberti A., Vicedomini M., J. Chromatogr. **11**, 101 (1963).
Исследование равновесий при комплексообразовании посредством хроматографии на ионообменной бумаге.

20. Koch H., Pfrepper G., Z. Naturforsch., **16b**, 485 (1961).
О комплексообразовании одно- и трехвалентного таллия с некоторыми органическими лигандами.

21. Li N. C., White J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 131 (1960).
Некоторые цитратные комплексы двухвалентных металлов. Изучение анионного обмена.

22. Marcus Y., J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 287 (1960).
Анионный обмен комплексов металлов. IV. $Fe^{3+}$—$Cl^{-}$.

23. Marcus Y., Eliezer I., Israel Atomic Energy Commiss., № 794 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов. XII. Системы с галогенидами кадмия и ртути.

24. Marcus Y., Eliezer I., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 867 (1963).
Анионный обмен комплексов металлов. XII. Системы с галогенидами кадмия и ртути.

25. Marcus Y., Givon M., Israel Atomic Energy Commiss., № 783 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов. XIII. Системы трехвалентный актинид—нитрат.

26. Marcus Y., Maydan D., Israel Atomic Energy Commiss., № 779 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов. IX. Влияние поперечных связей.

27. Maydan D., Marcus Y., Israel Atomic Energy Commiss., № 620 (1962).
Анионный обмен комплексов металлов. Исследование избирательности анионитов.

28. Maydan D., Marcus Y., J. Phys. Chem., **67**, 987 (1963).
Анионный обмен комплексов металлов. X. Система индий—хлорид. Сравнение анионного обмена на смоле и в жидкости.

29. Midsumati K., J. Chem. Soc., Pure Chem. Sec., **83**, 61, 67 (1962).
Равновесия анионного обмена металлов. I. Анионный обмен хлорокомплекса двухвалентной ртути. II. Анионный обмен хлорокомплексов двухвалентных кобальта, меди и цинка. III. Анионный обмен хлорокомплекса четырехвалентного теллура.

30. Morris D., Reed G., Sutton K., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1461 (1964).
Константы устойчивости хлоридных комплексов скандия.

31. Morris D., Short E., J. Chem. Soc., 12, 5148 (1961).
Хлоридные комплексы двухвалентного марганца. I. Константы устойчивости.

32. Morris D., Short E., Electrochim. acta, 7, 385 (1962).
Константы устойчивости хлоридных комплексов двухвалентного кобальта.

33. Morris D., Short E., J. Chem. Soc., 7, 2672 (1962).
Константы устойчивости хлоридных комплексов двухвалентной меди.

34. Prasilova J., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 661 (1964).
Определение ступенчатых констант образования ацетилацетонатов гольмия и иттербия ионообменным методом.

35. Sherry H., Marinsky J., Inorg. Chem., 3, 330 (1964).
Карбонатные и бикарбонатные комплексы неодима и европия.

36. Short E., Morris D., J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 192 (1961).
Комплексные соединения хлорида и бромида цинка. I. Изучение катионного обмена с использованием изотопа $Zn^{65}$.

37. Sonesson A., Acta chem. scand., 15, 1 (1961).
Химия элементов трехзарядных ионов редкоземельных элементов. VI. Изучение образования комплексов гадолиния с гликолят-ионами в анионообменнике.

38. Тамура Дзэндо, Мацусима Иосикадзу, J. Pharmac. Soc. Japan, 82, 1569 (1962).
Изучение комплексов щелочноземельных металлов с лимонной, изолимонной и аллоизолимонной кислотами методом ионного обмена.

39. Tobia S. K., Milad N., J. Chem. Soc., 1, 734 (1963).
Ионообменное изучение устойчивости и состава цитратного комплекса магния.

40. Tobia S. K., Milad N., J. Chem. Soc., 6, 1915 (1964).
Ионообменное изучение цитратного комплекса магния.

41. Tsubota H., Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 640 (1962).
Константы образования некоторых формиатных комплексов металлов и использование формиатного буферного раствора как элюента в катионообменной хроматографии.

42. Waki H., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1469 (1960).
Изучение комплексов металлов с помощью анионообменников. I. Вывод уравнений и применение к нитратному комплексу двухвалентной ртути.

43. Wolsey W., Reynolds C., Kleinberg J., Inorg. Chem., 2, 463 (1963).
Комплексы в системе трехвалентный родий—хлорид в кислом растворе.

44. Yoshira J., Waki H., Shingo T., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 412 (1962).
Изучение комплексов металлов с применением анионообменников. III. Нитратный комплекс шестивалентного урана и хлоридный комплекс цинка.

45. Zielen A., J. Am. Chem. Soc., 81, 5022 (1959).
Термодинамика сульфатных комплексов тория.

**К гл. 12**

1. Faucherre J., Crego A., Bull. Soc. Chim. France, 10, 1820 (1962).
Криоскопическое определение констант диссоциации слабых комплексов.

2. Franzosini P., Ricerca scient., Parte 2, Sez. A, 2, 130 (1962).
Криометрия в эвтектике лед + нитрат калия. Сообщение III. Цианидные комплексы двухвалентной ртути.

3. Franzosini P., Recerca scient., Parte 2, Sez. A, 2, 200 (1962).
Криометрия в эвтектике лед + нитрат калия. Сообщение IV. Цианидные комплексы кадмия и серебра и роданидные комплексы серебра.
4. Jahr K. F., Schoepp L., Z. Naturforsch., **146**, 468 (1959).
Криоскопическое измерение в растворах поливанадата натрия.
5. Strehlow H., Wendt H., Z. Elektrochem., **64**, 131 (1960).
К вопросу об изучении реакций комплексов металлов методом мгновенного изменения давления.

**К гл. 13**

1. Asmus E., Z. analyt. Chem., **178**, 104 (1960).
Новый метод установления состава нестойких комплексов.
2. Asmus E., Z. analyt. **193**, 81 (1963).
Метод изобестических точек для определения состава комплексов.
3. Asmus E., Meyer P., Z. analyt. Chem., **190**, 390 (1962).
Критическое исследование пределов применимости метода непрерывности Жоба. Часть III.
4. Ayers O., Land J., J. Phys. Chem., **65**, 145 (1961).
Спектрофотометрическое исследование сульфосалицилатных комплексов ниобия.
5. Banerji S., Dey A., J. Indian Chem. Soc., **38**, 139 (1961).
Спектрофотометрическое исследование строения и устойчивости хелата тория с *п*-нитрозобензолазохромотроповой кислотой.
6. Banerji S., Dey A., Z. anorg. u. allgem. Chem., **309**, 226 (1961).
Образование хелатов пятивалентного ванадия с ализарин-3-сульфонатом натрия. Изучение состава и устойчивости.
7. Banerji S., Dey A., Nature, **197**, 1002 (1963).
Хелат шестивалентного урана с хромотроповой кислотой.
8. Banerji S., Garg M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **325**, 315 (1963).
Хелат палладия с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонатом. Спектрофотометрическое исследование.
9. Barnes J., Hume D., J. Phys. Chem., **67**, 526 (1963).
Константа образования иона $CuBr^{+}$ в 90%-ном этиловом спирте.
10. Brintzinger H., Helv chim. acta, **44**, 744 (1961).
Взаимодействие поликсимина В с двузарядными катионами в водном растворе.
11. Brooks P., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2118 (1960).
Комплексы ртути(III) с имидазолом и гистидином.
12. Brubaker R., Deskin W., Proc. Iowa Acad. Sci., **67**, 195 (1960).
Изучение комплексов переходных металлов. IV. Комплексы кобальта с дитиомалоновой кислотой.
13. Caglioti V., Ciavatta L., Liberti A., J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 115 (1960).
Комплексообразование в растворах тетрафторида титана.
14. Chaturvedi R. K., Current Sci., **29**, 128 (1960).
Спектрофотометрическое изучение комплексного соединения меди с мурексидом.
15. Colléter J., Ann. chimie, **5**, 415 (1960).
Определение формул и констант устойчивости комплексов. Исследование и применение нового спектрофотометрического метода.

16. Commerson H., Paris M., Merlin J., C. r. Acad. Sci., **255**, 2772 (1962).
Образование хелатов титана с замещенными фенолами.

17. Curtis N., J. Chem. Soc., **8**, 4115 (1963).
Амино-оксалатные соединения Ni(2+). II. Равновесия в растворе.

18. Das Rebati C., Aditya S., J. Indian Chem. Soc., **37**, 557 (1960).
Спектрофотометрическое исследование *п*-аминосалицилатных комплексов трехвалентного железа.

19. Das Rebati C., Aditya S., J. Indian Chem. Soc., **38**, 19 (1961).
Изучение комплексообразования бериллия с салициловой и сульфосалициловой кислотой.

19a. Das Rebati C., Nanda R., Adiya S., J. Indian Chem. Soc., **40**, 739 (1963).
Спектрофотометрическое исследование хелатов металлов. III. Комплекс галлия с салициловой кислотой.

20. Deskin W., Weigel P., Proc. Iowa Acad. Sci., **68**, 170 (1961).
Изучение комплексов переходных металлов. V. Комплексы меди с дитиолмалонатом.

21. Dev Brahm, Jain B. D., J. Indian Chem. Soc., **40**, 269 (1963).
Спектрофотометрическое исследование комплексов шестивалентного урана с рутином (кверцетин-3-рутинозидом).

22. Dugar S., Purohit D., Sogani N., J. Indian Chem. Soc., **40**, 212 (1963).
Спектрофотометрическое и кондуктометрическое исследование комплексов металлов с 3-окси-1-*п*-сульфонатофенил-3-фенилтриазеном. Часть V. Комплекс никеля.

23. Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., **37**, 499 (1960).
Гуанидилалкилмочевины и их комплексы с металлами. IV. Константы нестойкости комплексов меди и никеля.

24. Ernst Z., Menashi J., Trans. Faraday Soc., **59**, 2838 (1963).
Комплексообразование иона Fe(III) с некоторыми замещенными фенолами. Часть 2. Спектрофотометрическое определение констант устойчивости некоторых салицилатов трехвалентного железа.

25. Eve A., Hume D., Inorg. Chem., **3**, 276 (1964).
Образование моноиодатвисмут-иона.

26. Ferreira R., Ben-Zvi E., Yamane T., Vasilevskis J., Davidson N., Advances Chem. Coordinat. Compounds, N. Y., 1961.
О взаимодействии двухвалентной ртути с пурином и пиримидинами.

27. Fine D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1139 (1962).
Галогенидные комплексы двухвалентного кобальта в ацетоновых растворах.

28. Galal G., Stumm W., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 567 (1963).
Реакция трехвалентного железа с ортофосфорной кислотой.

29. Ghosh B., Moulik S., Sengupta K., Pal P., J. Indian Chem. Soc., **40**, 509 (1963).
Комплексообразование ванадиевой кислоты с винной кислотой.

30. Hall J., Swisher J., Brannon D., Liden T., Inorg. Chem., **1**, 409 (1962).
Комплексы двухвалентных меди и никеля с 2-амино-2-(оксиметил)-1,3-пропандиолом. Реакции с гидроокисью натрия.

31. Halmekoski J., Suomen kem., **35**, B108 (1962).
Спектрофотометрическое исследование состава и устойчивости хелатов 3,4-диоксибензофенона с шестивалентным молибденом.

32. Halmekoski J., Suomen kem., **36**, B40 (1963).
Спектрофотометрическое исследование образования хелатов фармацевтическими препаратами. Часть 4. Образование хелата шестивалентного молибдена с изопреналином.

33. Halmekoski J., Suomen kem., **36**, B55 (1963).
Спектрофотометрическое исследование образования хелатов фармацевтическими препаратами. Часть 5. Образование хелата шестивалентного молибдена с 3-окситерамином.

34. Hanania G., Irvine D., J. Chem. Soc., **6**, 2750 (1962).
Влияние координации на ионизацию. Часть II. Система 2,2′-пиридилимидазол—двухвалентное железо.

35. Hatem S., Helv. chim. acta., **43**, 1431 (1960).
Физико-химическое исследование комплексных солей серебра и одновалентного таллия с гистамином.

36. Hester R., Plane F., J. Chem. Phys., **40**, 411 (1964).
Исследование рамановских спектров комплексообразования нитрата кальция в водных растворах.

37. Israeli J., Jungreis E., Bull. Res. Council Israel, **A11**, 121 (1962).
Комплексы $Fe(2+)$ с пиридин-2-альдоксимом.

38. Iwamoto T., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 605 (1961).
Кислотно-основные и комплексообразующие свойства 4-(2-пиридилазо)-резорцина.

39. Jatkar S., Divekar K., Indian J. Chem., **1**, 372 (1963).
Спектрофотометрическое исследование комплексов трехвалентного железа с β-резорциновой кислотой.

40. Kachhawaha M., Bhattachrya A., J. Indian Chem. Soc., **39**, 392 (1962).
Комплексы $Mn(2+)$ с *о*-крезотиновой кислотой.

41. Kanno T., Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., **A14**, 50 (1962)
Спектрофотометрическое исследование органических комплексов металлов, используемых в аналитической химии. VIII. Состав и константа образования комплекса уранила с флавоном.

42. Kato M., Z. phys. Chem., BDR, **23**, 375 (1960).
Изучение реакций биурета. VI. Константы устойчивости хелатов биурета с медью и никелем.

43. King H., Körös E., Nelson S., J. Chem. Soc., **11**, 5449 (1963)
Координационные числа ионов переходных металлов. Часть. I. Термодинамика некоторых конфигурационных равновесий тетраэдр-октаэдр в растворе. Комплексы двухвалентного кобальта с пиридином и 2-метилпиридином.

44. Kirson B., Israéli J., Bull. Soc. Chim. France, **8—9**, 1728 (1963).
Тройной комплекс медь—этилендиамин—пиридин-2-альдегид.

45. Kodama M., Hanava K., Bull. Fac. Liberal Arts Ibaraki Univ., **13**, 9 (1962).
Спектрофотометрическое определение констант устойчивости роданидных комплексных ионов двухвалентных металлов.

46. Krumholz P., Advances Chem. Coordinat. Compounds, N. Y., 1961.
Спектрофотометрический метод определения констант устойчивости слабых комплексов.

47. Kumai Z., J. Chem. Soc. Japan, **81**, 1687 (1960).
Реакция между гидроокисью трехвалентного железа и сероводородом. III. Ассоциация иона Fe(3+) с сульфат-ионом. IV. Восстановление гидроокиси железа сероводородом.

48. Kurihara H., Nodzaki T., J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **83**, 708, 1246 (1962).
Спектрофотометрическое изучение в УФ-области спектра водных растворов оксалатных комплексов пятивалентного и шестивалентного урана.

49. Kwiatkowski E., Basinski A., Roczn. chem., **36**, 1011 (1962).
Комплексы кристаллического фиолетового с хлоридами и оксихлоридами различных элементов в растворе. II. Оптическое исследование системы трихлоридфосфора—кристаллический фиолетовый—хлороформ.

50. Lahiri S., Aditya S., Z. phys. Chem., **B41**, 173 (1964).
Термодинамика образования *трис-о*-фенантролиновых комплексов железа в растворе.

51. Lehotai L., Acta. phys. et chim. Szeged, **7**, 25 (1961).
Спектрофотометрическое определение комплексов в растворе.

52. Liptay W., Z. Elektrochem., **65**, 375 (1961).
Об определении констант равновесия реакций комплексообразования из спектрофотометрических данных.

53. Lister M., Rosemblum O., Canad. J. Chem., **38**, 1827 (1960).
Некоторые константы равновесия в системах с галогенидами переходных металлов.

54 McBryde W. A. E., Canad. J. Chem., **42**, 1917 (1964).
Спектрофотометрическое исследование спектров и устойчивости комплексов железа(III) с тироном.

55. McCullough J., Mulvey D., J. Phys. Chem., **64**, 264 (1960).
Спектрофотометрическое изучение соединений типа $R_2SeJ_2$ в растворе четыреххлористого углерода.

56. Mahadevan N., Sathe R., Venkateswrlu C., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1005 (1963).
Спектрофотометрическое исследование комплексообразования титана с салициловой и этилендиаминтетрауксусной кислотами методом Жоба с применением вспомогательных комплексообразующих агентов.

57. Majima H., Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., **A13**, 433 (1961).
Фундаментальное изучение флотации сульфидных минералов ксантогеновыми кислотами. II. Реакции образования комплексов тяжелых металлов с ксантогеновыми кислотами.

58. Mathur R., Sogani N., J. Indian. Chem. Soc., **37**, 117 (1960).
Спектрофотометрическое и кондуктометрическое исследование комплексов металлов 3-окси-1-*н*-сульфонатофенил-3-фенилтриазином. IV. Комплекс железа.

59. Matshur V., Nigani H., Srivastave S., Bull. Chem. Soc. Japan., **36**, 1658 (1963).
Изучение комплексообразования между U(VI) и тиояблочной кислотой.

60. Matsuo S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **81**, 833 (1960).
Сульфатные комплексы шестивалентного урана.

61. Miyata H., Bull. Chem. Soc., Japan, **36**, 382 (1963).
Спектрофотометрическое исследование высших бромокомплексов двухвалентной меди.

62. Moharatra P., Das Rebati C., Aditya, J. Indian Chem. Soc., **38**, 845 (1961).

Спектрофотометрическое исследование комплексов фенилазохромотроповой кислоты с торием.

63. Mazuo S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 82, 1330, 1334, A85 (1961).
Спектрофотометрическое и потенциометрическое исследование бромокомплексов меди(II) и роданидных комплексов никеля.

64. Morgans D., Monk C. B., Trans. Faraday Soc., 57, 463 (1961).
Спектрофотометрическое исследование электролитической диссоциации. Часть 6. Хлорид уранила в 50%-ном этаноле и сульфат уранила в 20%-ном метаноле.

65. Muzaffaruddin M., Salahuddin, Malik W., J. Indian Chem. Soc., 40, 467 (1963).
Спектрофотометрическое и потенциометрическое исследование состава и устойчивости пропионатных комплексов хрома.

66. Nair B., Prabhu L., Vartak, J. Scient. a. Ind. Res., B20, 489 (1961).
Спектрофотометрическое исследование азидного комплекса уранила в водном растворе.

67. Nair V. S. K., Trans. Faraday Soc., 57, 1988 (1961).
Спектрофотометрическое исследование третьей ступени диссоциации 5-сульфосалициловой кислоты и устойчивости ее хелатов (1 : 1) с медью при 25°.

68. Nakagava G., Bada H., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 1190 (1962).
Спектрофотометрическое исследование хелатов меди, цинка и никеля с 2-(2-пиридилазо)-4-метилфенолом.

69. Nanda R., Aditya S., J. Indian Chem. Soc., 40, 660, 755 (1963).
Спектрофотометрическое исследование хелатов. Часть II. Сульфосалицилат алюминия. Часть IV. Комплекс галлия с сульфосалициловой кислотой.

70. Netzel D., Droll H., Inorg. Chem., 2, 412 (1963).
О хлоридных и бромидных комплексах двухвалентного никеля в водных растворах.

71. Nodsaki T., Kurihara H., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 82, 707 (1961).
Спектрофотометрическое исследование в УФ-области оксалатных комплексов трехвалентного железа и двухвалентной меди в водных растворах.

72. Oka Y., Tanaka R., Umehara M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Sec., 83, 699 (1962).
Хелаты четырехвалентного олова с флавонсульфоновой кислотой и его использование для определения олова.

73. Oka Y., Umehara M., Nodsoe T., J. Chem. Soc., Pure Chem. Sec., 83, 1197 (1962).
Константы кислотной диссоциации замещенных в положении 5 трополонов и устойчивость их хелатов с железом.

74. Peschanski D., Wormser Y., Bull. Soc. chim. France, 5, 879 (1960).
Исследование комплексов, образующихся при действии ацетатов щелочных металлов на соли двухвалентного кобальта.

75. Popov A., Humphrey R., Person W., J Am. Chem. Soc., 82, 1850 (1960).
Исследование химии галогенов и полигалогенов. XIX. Константы образования комплексов галогенов из измерений ИК-области.

76. Pungor E., Chem. zvesti, **13**, 680 (1959).
Новые методы исследования комплексных соединений галогенов.

77. Reddy M., Seshaian U., Indian J. Chem., **1**, 536 (1963).
Физико-химическое исследование комплекса трехвалентного железа с Н-кислотой.

78. Rehman S., Fazlur M., J. prakt. Chem., **21**, 109 (1963).
Спектрофотометрическое исследование хелата ванадия с 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой.

79. Rehman S., Malik A., Indian J. Chem., **1**, 424 (1963).
Изучение состава и устойчивости комплексов одновалентной меди с двунатриевой солью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты.

80. Sakellaridis P., Coromanzou M., Bull. Soc. chim. France, **2**, 289 (1963).
Спектрофотометрическое исследование водных растворов в присутствии роданидов и сульфатов щелочных металлов и серной кислоты.

81. Sangal S., Dey A., J. Indian Chem. Soc., **40**, 279 (1963).
Состав и устойчивость хелата тория с 1-(*о*-арсонофенил-азо)-2-нафтол-3,6-дисульфонатом (тороном).

82. Sangal S. P., J. prakt. Chem., **23**, 108 (1964).
Хелат типа 1 : 1 тория и нитрозо-R-соли.

83. Sangal S., Dey A., Indian J. Chem., **1**, 270 (1963).
Хелаты двухвалентной меди и *n*-нитрозобензолазохромотроповой кислоты.

84. Sangal S., Dey A., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1347 (1963).
Сульфодихлороксидиметилфуксондикарбоксилат кадмия. Спектрофотометрическое исследование.

85. Sangal S., Dey A., Z. anorg. u. allgem. Chem., **322**, 107 (1963).
Хелат лантана с тороном состава 1 : 2.

86. Sathe R., Venkateswarlu C., Coll. Gzech. Chem. Comm., **27**, 701 (1962).
Спектрофотометрическое исследование комплексов титана с протокатехиновой и галловой кислотами и пирокатехином.

87. Schroder K. H., Acta chem. scand., **17**, 1509 (1963).
Устойчивость комплекса трехвалентного железа с этиленгликоль-*бис*-(β-аминоэтиловый эфир)-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислотой.

88. Schwarzenbach G., Anderegg G., Pharmac. acta helv., **38**, 547 1963).
Комплексы металлов с бигуанидом.

89. Sengupta Nihar R., Ray P., J. Indian Chem. Soc., **37**, 303 (1960).
Комплексные соединения металлов с окси- и алкоксиалкилбигуанидами. Часть IV. Константы нестойкости комплексов меди и никеля.

90. Seth R., Dey A., J. Indian Chem. Soc., **39**, 724 (1962).
Физико-химическое исследование состава и устойчивости хелатов пятивалентного ванадия с ализариновым красным S.

91. Seth R., Dey A., J. Indian Chem. Soc., **39**, 773 (1962).
Хелатообразование трехвалентного железа с трехзамещенной натриевой солью сульфодихлороксидиметилфуксондикарбоновой кислоты. Изучение состава и устойчивости.

92. Seth R., Dey A., J. prakt. Chem., **19**, 229 (1963).
Состав и устойчивость хелата алюминия с ализарин-3-сульфонатом натрия. Исследование методами спектрофотометрии и измерения электропроводности.

93. Seth R., Dey A., J. Indian Chem. Soc., 40, 794 (1963).
Изучение некоторых растворимых хелатов двухвалентного палладия. Часть II. Образование хелата двухвалентного палладия и натриевой соли азорезорцин-*п*-бензилсульфоновой кислоты (тропеолин О).

94. Sherif F., Awad A., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 179 (1962).
Оценка метода непрерывных изменений в применении к азидным комплексам уранила.

95. Shiloh M., Bull. Res. Council, Israel, A11, 232 (1962).
Химия водных растворов трехвалентного урана.

96. Sikorska Z., Lipiec T., Ann. Acad. Med. Lodz., 2, 3 (1962).
Исследование комплексообразующих свойств кетонов. I. Спектрофотометрическое исследование комплекса меди с диэтиловым эфиром β, γ-диоксобутанон-α, ϑ-дикарбоновой кислоты.

97. Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 439 (1962).
Комплексы четырехвалентного титана с полифенолами и *о*-фенолкарбоновыми кислотами.

98. Sommer L., Z. anorg. u. allgem. Chem., 321, 191 (1963).
Комплексы четырехвалентного титана с лигандами, обладающими донорными атомами кислорода в водном растворе.

99. Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 2393 (1963).
Хелаты титана(IV) с хромотроповой кислотой в водных растворах.

100. Sommer L., Losmanova A., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2781 (1961).
Хелаты трехвалентного железа с койевой и меконовой кислотами.

101. Šramko T., Chem. zvesti, 17, 725 (1963).
Спектрофотометрическое изучение бромидных комплексов никеля в ацетоне.

102. Srivastava S., Dey A., Indian J. Chem., 1, 200 (1963).
Хелатное соединение уранил-иона с ализарин-3-сульфонатом. Часть II. Исследование состава и устойчивости хелата методами спектрофотометрии и электропроводности.

103. Srivastava S., Dey A., Indian J. Chem., 1, 242 (1963).
Образование хелата ионом тория с ализарин-3-сульфонатом натрия. Часть II. Спектрофотометрическое и кондуктометрическое исследование состава и устойчивости хелата.

104. Srivastava S., Dey A., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 217 (1963).
Хелат (1 : 1) бериллия и сульфодихлороксидиметилфуксондикарбоновой кислоты.

105. Srivastava S., Sinha S., Dey A., J. prakt. Chem., 20, 70 (1963).
Состав и устойчивость хелатов трехвалентного алюминия и сульфодихлороксидиметилфуксондикарбоновой кислоты (тринатриевой соли) и аналитическое применение реакции.

106. Sullivan J., Hindman J., Zielen A., J. Am. Chem. Soc., 83, 3373 (1961).
Специфическое взаимодействие между пятивалентным нептунием и шестивалентным ураном в среде хлорной кислоты.

107. Tissier C., Bull. Soc. chim. France, 12, 2301 (1961).
Комплексы α-фенилпиридинметанола-2 с двухвалентными металлами. I. Доказательство существования и расчет констант нестойкости.

108. Van Nirman J., Osteryonog R., J. Phys. Chem., 66, 1565 (1962).
Спектрофотометрический метод определения констант образования галогенидных комплексов свинца в среде расплавленных нитратов натрия и калия.

109. Watelle-Marion G., Keita D., Bull Soc. chim. France, **11—12**, 2108 (1962).
Спектрофотометрическое исследование диссоциации бромида двухвалентной меди в водном растворе.

110. Watters J., DeWitt R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1333 (1960).
Комплексы никеля(II) в водных растворах, содержащих оксалат-ион и этилендиамин.

111. Weimar H., Fernelius W., J. Phys. Chem., **64**, 1951 (1960).
Константы образования комплексов 6-*метил*-3-*пиколиламина* с *ионами* меди, никеля, кадмия и серебра.

112. Wüthrich K., Fallab S., Chimia, **17**, 356 (1963).
Определение констант образования комплексов двухвалентной меди с *о*-фенилендиамином в водном растворе.

113. Zarembowitch J., C. r. Acad. Sci., **256**, 1290 (1963).
Спектрофотометрическое определение константы образования комплекса 1 : 1 двухвалентной меди с гистамином.

114. Zarembowitch J., C. r. Acad. Sci., **256**, 1748 (1963).
Исследование комплексов двухвалентной меди с гистамином методом непрерывных изменений Жоба.

**К гл. 15**

1. Baker L., Pope M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4176 (1960).
Идентичность коэффициентов диффузии изоструктурных гетерополианионов. Полная независимость *D* от ионного веса.

2. Banks C., Laplante J., Analyt. chim. acta, **27**, 80 (1962).
*Комплексы двухвалентного никеля с 4-карбокси-1, 2-циклогександиондиоксимом* в щелочной среде.

3. Bhattacharya A., Saxena M., Current Sci., **29**, 128 (1960).
Изучение комплексообразования между нитратом трехвалентного церия и салицилатом калия.

4. Fatel C., Jere G., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1155 (1963).
Природа, устойчивость и связь пероксогруппы в пероксосоединениях титана.

5. Glemser O., Preisler E., Naturwissenschaften, **46**, 474 (1959).
Молекулярный вес оранжевого красного поливанадата.

6. Jokl V., Čescosl. farmac., **12, 44** (1963).
Применение электрофореза на бумаге при изучении комплексных соединений.

7. Jokl V., J. Chromatogr., **14**, 71 (1964).
Исследование комплексных соединений в растворе с применением электрофореза на бумаге. II. *Электрофоретическая подвижность и устойчивость* моноядерных комплексов.

8. Jozefowicz E., Maslowska J., Zesz. nauk. Politechn. łodzk., **50**, 13 (1963).
Исследование равновесий образования роданидных комплексов трехвалентного железа методом ионофореза на бумаге.

9. Kachhawaha M., Bhattacharya A., Current Sci., **30**, 14 (1961).
Образование формиатного комплекса двухвалентного комплекса марганца.

10. Lanese J., Jaselskis B., Analyt. Chem., **35**, 1878 (1963).
Поляриметрическое исследование комплекса *d*-тартрата с ортотеллуратом.

11. Mackey J., Powell I., Spedding T., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2047 (1962).
Калориметрическое изучение реакций ионов редкоземельных элементов с ЭДТА в водном растворе.
12. Pungor E., Zapp E., Acta chim. Acad. Scient. hung., **25**, 133 (1960).
Замечания в связи с изучением образования некоторых комплексов металлов методом высокочастотного титрования.
13. Sahu K., Saxena M., Bhattacharya A., J. Indian Chem. Soc., **39**, 731 (1962).
Исследование сульфосалицилатного комплекса одновалентного таллия.
14. Swinarski A., Brandel W., Z. anorg. u. allgem. Chem., **315**, 19 (1962).
Рефрактометрическое определение констант диссоциации комплексных соединений.
15. Swinarski A., Baranowna M., Z. anorg. u. allgem. Chem., **321**, 184 (1963).
Применение рефрактометрического титрования для определения состава комплексных соединений.
16. Vesely F., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 444 (1963).
Изучение ацетатных комплексов трехвалентного лантана с применением диализа и ионофореза на бумаге.
17. Watkins K. O., Jones M., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 187 (1961).
Использование метода релаксации при вычислении последовательных констант комплексообразования.

**К гл. 16—17**

1. Antikainen P., Ross V., Suomen. kem., **33**, B210 (1960).
Об образовании надгерманиевой кислоты в водных растворах.
2. Antikainen P., Tevanen K., Suomen kem., **33**, B59 (1960).
Влияние электролитов на образование поликислот. Теллуровая кислота в водных перхлоратных растворах.
3. Ahlberg I., Acta chem. scand., **16**, 887 (1962).
Исследование гидролиза ионов металлов. 38. Гидролиз двухвалентной ртути в перхлоратной среде.
4. Baes C. F., Jr., Meyer N., Inorg. Chem., **1**, 780 (1962).
Измерение кислотности при повышенных температурах. I. Гидролиз шестивалентного урана при 25° и 94°.
5. Biederman G., Ciavatta L., Acta chem. scand., **16**, 2221 (1962).
Исследование гидролиза ионов металлов. Часть 41. Гидролиз иона Cd(2+).
6. Bilinski H., Füredi H., Branica M., Težak B., Croat. chem. acta, **35**, 19 (1963).
Осаждение и гидролиз четырехвалентного тория в водном растворе нитрат тория — гидроокись калия. I. Определение растворимости $Th(OH)_4$.
7. Bilinski H., Füredi H., Težak B., Croat. chem. acta, **35**, 31 (1963).
Осаждение и гидролиз четырехвалентного тория в водном растворе. II. Влияние pH и нейтральных электролитов на осаждение в системе нитрат тория — фталат калия.
8. Bolzan J., Arvia A., Electrochem. acta, **7**, 589 (1962).
Гидролитическое равновесие ионов металлов. I. Гидролиз иона Co(II) в растворе перхлората натрия.

9. Bolzan J., Arvia A., Electrochem. acta, **8**, 375 (1963).
Гидролитическое равновесие ионов металлов. II. Гидролиз иона Fe(II) в растворах перхлората натрия.
10. Bolzan J., Jauregui A., Avia A., Electrochem. acta, **8**, 841 (1963).
Гидролитическое равновесие ионов металлов. III. Гидролиз иона Ni(II) в растворах перхлората натрия.
11. Bolzan J., Podesta J., Arvia A., An. Asoc. quim. argent., **51**, 43 (1963).
Гидролитическое равновесие ионов металлов. I. Гидролиз иона Co(II) в водных растворах перхлората натрия.
12. Buděšinsky B., Z. analyt. Chem., **195**, 244 (1963).
Определение констант устойчивости полиядерных комплексов спектрофотометрическим методом.
13. Carell B., Olin A., Acta chem. scand., **14**, 1999 (1960).
Изучение гидролиза ионов металлов. 31. Образование комплексов $Pb^{2+}$ и $OH^-$ в среде $Na(OH^-, ClO_4^-)$.
14. Chateau H., Moncet M., J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **60**, 1060 (1963).
Устойчивость комплексов иодида серебра и произведение растворимости AgI при 25° в безводном диметилформамиде.
15. Cola M., Gazz. chim. ital., **90**, 1037 (1960).
Спектрофотометрическое изучение водного раствора перхлората родия в УФ- и видимой областях.
16. Duncan J., Kepert D., J. Chem. Soc., **1**, 205 (1962).
Равновесие полианионов в водном растворе. Часть II. Термодинамическое изучение аниона А-паравольфрамата.
17. Dyrssen D., Lumme P., Acta chem. scand., **16**, 1785 (1962).
Исследование гидролиза ионов методом жидкостного распределения. 40. Ион кадмия $Cd^{2+}$.
18. Feldman I., North C., Hunter H., J. Phys. Chem., **64**, 1224 (1960).
Константы образования полиядерных тридентатных внутрикомплексных соединений состава 1 : 1 в системах уранилмалата цитрата и тартрата.
19. Gayer K., Haas R., J. Phys. Chem., **64**, 1764 (1960).
Гидролиз хлористого кадмия при 25°.
20. Gustafson R., Martell A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5610 (1960).
Ультрацентрифугирование хелатов тория с диэтилентриаминпентауксусной кислотой и пирокатехол-3, 5-дисульфонатом.
21. Gustafson R., Martell A., Ann. N. Y. Acad. Sci., **88**, 322 (1960).
Образование полиядерных комплексов в водном растворе.
22. Hawkins C., Perrin D., Inorg. Chem., **2**, 839 (1963).
Образование полиядерных комплексов. I. Двухвалентная медь и 2, 7-диаминопробковая кислота.
23. Hawkins C., Perrin D., Inorg. Chem., **2**, 843 (1963).
Образование полиядерных комплексов. II. Комплексы меди с цистином.
24. Hentz F., Tyree S., Inorg. Chem., **3**, 844 (1964).
Изучение гидролитической полимеризации свинца(II) с помощью метода рассеяния света.
25. Hsu Kwang-hsien, Tan Tseng-che, Yen Chi-min, Scientia sinica, **9**, 232 (1960).
Вычисление ступенчатых констант устойчивости одно- и полиядерных комплексных ионов из данных по растворимости.

26. Ingri N., Acta chem. scand., **17**, 573 (1963).
Изучение равновесий полиионов. 10. Первая ступень ацидификации иона $B(OH)_4^-$. Применение метода собственной среды.

27. Ingri N., Acta chem. scand., **17**, 581 (1963).
Изучение равновесий полианионов. 11. Полибораты в системах 3,0 *M* Na(Br); 3,0 *M* Li(Br) и 3,0 *M* K(Br); сравнение с данными, полученными в 3,0 *M* $Na(ClO_4)$.

28. Ingri N., Acta chem. scand., **17**, 597 (1963).
Изучение равновесий полианионов. 12. Полигерманаты в среде Na(Cl).

29. Ingri N., Schorsch G., Acta chem. scand., **17**, 590 (1963).
Определение константы образования $GeO_2(OH)_2^{2-}$ в 3 *M* растворе NaCl с использованием водородного электрода.

30. Jensen B. S., Acta chem. scand., **15**, 487 (1961).
Образование полиядерных комплексов. I. Определение состава и констант образования полиядерных комплексов.

31. Koch H., Schmidt H., Z. Naturforsch., **18b**, 936 (1963).
Образование полиядерных комплексов.

32. Lefebvre J., Maria H., C. r. Acad. sci., **256**, 3121 (1963).
Определение констант гидролиза в водных растворах методом ионного обмена.

33. Leussing D., Jayne J., J. Phys. Chem., **66**, 426 (1962).
Исследование равновесий в свежеприготовленных растворах полиантимонатов.

34. Leussing D., Jayne J., J. Phys. Chem., **66**, 426 (1962).
Образование моноядерных и полиядерных комплексов двухвалентного железа с 2,3-димеркапто-1-пропанолом.

35. Lieser K. H., Z. anorg. u. allgem. Chem., **304**, 296 (1960).
Радиохимическое измерение растворимости галогенидов серебра в растворах нитрата серебра и образование комплексов галогенидов серебра с ионами серебра.

36. Olin A., Biederman G., Sillen L. G., Acta chem., **14**, 711, 814 (1960).
Исследование гидролиза ионов металлов. 28. Применение метода собственной среды к изучению гидролиза растворов перхлората двухвалентного свинца. 29. Гидролиз иона серебра $Ag^+$ в кислой собственной среде. 30. Критический обзор данных по равновесию растворимости.

37. Pecsok R., Fletcher A., Inorg. Chem., **1**, 155 (1962).
Гидролиз трехвалентного титана.

38. Perrin D., J. Chem. Soc., **8**, 3189 (1960).
Гидролиз иона двухвалентной ртути.

39. Perrin D. D., J. Chem. Soc., **11**, 4500 (1962).
Гидролиз ионов металлов. Часть III. Цинк.

40. Rabideau S., Kline R., J. Phys. Chem., **64**, 680 (1960).
Спектрофотометрическое исследование гидролиза Pu(4+).

41. Rogers T., Waind G., Trans. Faraday Soc., **57**, 1360 (1961).
Спектрофотометрическое исследование концентрированных растворов перхлоратов. Часть I. Перхлорат трехвалентного таллия.

43. Rush R., Johnson J., Kraus K., Inorg. Chem., **1**, 378 (1962).
Гидролиз шестивалентного урана. Ультрацентрифугирование и измерение кислотности в растворах хлорида.

44. Rush R., Johnson J., J. Phys. Chem., **67**, 821 (1963).
Гидролиз шестивалентного урана. Спектр поглощения хлористоводородных и перхлоратных растворов.

45. Sasaki Y., Acta chem. scand., **15**, 175 (1961).
Изучение равновесия полианионов. 7. Первая ступень процесса подкисления $WO_4^{2-}$; равновесие в 3 *M* $NaClO_4$ при 25°.

46. Sasaki Y., Acta chem. scand., **16**, 719 (1962).
Изучение равновесия полианионов. 8. Первая ступень процесса подкисления хромат-иона в среде 3 *M* $Na(ClO_4)$ при 25°.

47. Schiller K., Thilo E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **310**, 261 (1960).
Спектрофотометрическое исследование равновесий в разбавленных водных растворах ванадатов.

48. Schliter, Kgl. tetn. höglskol handl., **196**, 38 (1962).
Термохимическое изучение гидролиза трехвалентного железа.

49. Shankar J., De Souza B., Austral. J. Chem., **16**, 1119 (1963).
Гидролиз ионов $Co_{aq}^{2+}$ и $Ni_{aq}^{2+}$.

50. Seshaiah U., Banerji S., Proc. Nat. Acad. Sci. India, **A33**, 61 (1963).
Исследование равновесий молибденовой кислоты в разбавленных кислых и щелочных растворах.

51. Sillén L. G., Acta chem. scand., **15**, 1981 (1961).
Равновесия в системах с образованием полиядерных комплексов. V. Некоторые дифференциальные выражения.

52. Sillén L. G., Acta chem. scand., **16**, 1051 (1962).
Замечания к статье: B. S. Jensen «Образование полиядерных комплексов» (см. [30]).

53. Силлен Л. Г., Вестн. Ленингр. ун-та, **4**, 82 (1964).
О полианионах в растворе.

54. Souchay M. P., Polianions et polications. Paris, Gauthier-Villars, 1963.
Полианионы и поликатионы.

55. Tobias R., Tyree S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3244 (1960).
Исследование гидролизованных растворов трехвалентного висмута. II. Рассеяние света.

56. Tobias R., Orgins I., Nevett B., Inorg. Chem., **1**, 638 (1962).
Исследование моно- и полиядерных гидроксокомплексов иона диметилолова $(CH_3)_2Sn^{2+}$ в водном растворе.

57. Uhlig E., Z. anorg. u. allgem. Chem., **320**, 296 (1963).
Вычисление констант устойчивости двуядерных комплексов.

**К гл. 18**

1. Beck M., Csiszar B., Acta chim. Acad. scient. hung., **32**, 1 (1962).
Устойчивость смешанных комплексов аминополикарбоновых кислот и перекиси водорода. I. Устойчивость комплекса трехвалентного железа с 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислотой и перекисью водорода.

2. Davis L., Roddy F., Metzler D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 127 (1961).
Хелаты металлов с иминами — производными пиродоксаля с аминокислотами.

3. Jorgensen Chr. K., Acta chem. scand., **17**, 251 (1963).
Спектрофотометрическое изучение смешанных хлоро-бромокомплексов четырехвалентного урана в нитрометане.

4. Kato M., Z. phys. Chem., BDR, **23**, 375 (1960).
Изучение реакций биурета. VII. Об образовании смешанных комплексов.

5. Konecny C., Analyt. chim. acta, **29**, 423 (1963).
Спектрофотометрическое исследование тройной системы четырехвалентный рутений — цитрат — нитрозонафтол.

6. Leden I., Persson G., Acta chem. scand., **15**, 607 (1961).
Растворимость хлористого и бромистого серебра в водных растворах аммиака и образование смешанных аммиачногалогенидных комплексов серебра.

7. Leden I., Persson G., Acta chem. scand., **15**, 1141 (1961).
Потенциометрическое исследование реакции диамминаргенат-иона с хлоридом и бромидом.

8. Marcus Y., Eliezer I., Israel Atomic Energy Commis., № 731 (1962).
Некоторые теоретические соображения об устойчивости смешанных комплексов. I. Галогениды двухвалентной ртути.

9. Marcus Y., Eliezer I., J. Phys. chem., **66**, 1661 (1962).
Смешанные галогенидные комплексы двухвалентной ртути. V. Сравнение рассчитанных и экспериментальных констант устойчивости.

10. Martin R., Paris R., Bull. Soc. chim. France, **8—9**, 1600 (1963).
Исследование системы медь — гликолевая кислота — глицин.

11. May W., Jones M., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 507 (1963).
Взаимодействие *бис*-2,4-пентадионо-меди(2+) с пиридиновыми основаниями. Константы устойчивости и теплоты реакции.

12. Spiro T., Hume D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4305 (1961).
Незаряженные смешанные галогениды двухвалентной ртути. Константы равновесия и ультрафиолетовые спектры.

13. Spiro T., Hume D., Inorg. Chem., **2**, 863 (1963).
Комплексообразование со смешанными лигандами в растворах хлорида и бромида свинца.

14. Tang P., Li N. C., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 720 (1963).
Об образовании тройных комплексов двухвалентных металлов с цитратом и имидазолом.

15. Thompson L., Loraas J., Inorg. Chem., **2**, 89 (1963).
Комплексы редкоземельных элементов. III. Смешанные комплексы с N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислотой.

16. Varga L., Hume D. N., Inorg. Chem., **3**, 77 (1964).
Комплексы Hf — F, экстрагируемые три-*н*-октилфосфиноксидом.

СОДЕРЖАНИЕ

*Ф. Россотти, Х. Россотти*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ И ДРУГИХ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ**

Редактор *И. С. БЕЛЕНЬКАЯ*

Переплет художника *А. П. Купцова* Художественный редактор *Е. И. Подмарькова*
Технический редактор *Н. А. Иовлева*

Сдано в производство 5/V 1965 г. Подписано к печати 25/X 1965 г.
Бумага 60 × 90[1]/[16] = 17,63 бум. л. 35,25 печ. л. Уч.-изд. л. 32,93. Изд. № 3/3022
Цена 2 р. 46 к. Зак. 1490

Темплан изд-ва „МИР" 1965 г. пор. № 95

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР"
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по печати.
Измайловский проспект, 29.